ORSAY
Série
N° d ordre

2577

THESE

présentée à

l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

GERALD DUJARDIN

SUJET DE LA THESE :

TRANSITIONS ELECTRONIQUES NON RADIATIVES DES CATIONS MOLECULAIRES ISOLES

Soutenue le 23 Avril 1982 devant la Commission d'Examen :

MM. J. DURUP Président

T. BAER
J.H.D. ELAND
T.R. GOVERS
S. LEACH
C. MANUS
R. VOLTZ
} Examinateurs

ORSAY
Série
N° d ordre

2577

THESE

présentée à

l'UNIVERSITE DE PARIS-SUD
CENTRE D'ORSAY

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

GERALD DUJARDIN

SUJET DE LA THESE :

TRANSITIONS ELECTRONIQUES NON RADIATIVES DES CATIONS MOLECULAIRES ISOLES

Soutenue le 23 Avril 1982 devant la Commission d'Examen :

MM. J. DURUP Président

T. BAER
J.H.D. ELAND
T.R. GOVERS
S. LEACH
C. MANUS
R. VOLTZ
} Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A tous ceux qui luttent pour le développement du C.N.R.S., du Centre Universitaire d'Orsay et de la Coopération Internationale au service du progrès social.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543523_0007

Je remercie Messieurs J. DURUP, T. BAER, J. ELAND, T. GOVERS, S. LEACH, C. MANUS et R. VOLTZ d'avoir très aimablement accepté de participer au Jury de cette thèse.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Photophysique Moléculaire : J'ai partagé les difficultés et les satisfactions de ce travail avec S. LEACH qui a dirigé cette thèse. G. TAIEB m'a initié à la méthode PIFCO et m'a entouré de son aide et de ses conseils. J. ELAND a été l'initiateur de ce travail et l'artisan du premier montage PIFCO. Ses articles dans le domaine de la formation et de la relaxation des cations moléculaires ont fortement influencé ce travail. La réussite des expériences est due à la réalisation minutieuse et judicieuse des dispositifs expérimentaux par M. BONNEAU. Les expériences PIFCO et la procédure complexe de traitement des données ont été réalisées avec l'aide de I. PEPIN. J. LEFEVRE s'est aimablement chargé des illustrations de cette thèse.

L'expérience TPEFCO réalisée au laboratoire pour l'utilisation du rayonnement synchrotron (LURE) résulte d'une collaboration amicale et efficace avec O. DUTUIT, T. GOVERS et P.M. GUYON qui m'ont initié à la spectroscopie de photoélectron de seuil et qui ont enrichi ce travail au cours de discussions passionnantes.

J. MAIER a grandement favorisé le développement de ce travail, par ses travaux sur l'émission de fluorescence des cations, par sa participation à l'étude des cations chloroacétylènes et par son aide constante et chaleureuse. F. THOMMEN a très amicalement participé aux expériences sur les cations diacétylènes.

Les travaux de T. BAER sur la spectroscopie de photoélectron de seuil et sur la relaxation électronique des cations moléculaires ont imprégné une grande partie de ce travail.

De précieuses discussions avec A. TRAMER et R. VOLTZ ont éclairé les problèmes des transitions électroniques non radiatives (TENR). W. GELBART, pendant son séjour au Laboratoire de Photophysique Moléculaire, m'a agréablement fait bénéficier de son expérience de l'étude des TENR.

Au delà de ce qu'il m'est possible d'exprimer ici, je remercie tous ceux qui ont contribué à ce travail.

TABLE DES MATIERES

		Pages
INTRODUCTION		1
CHAPITRE I :	CARACTERISTIQUES DES CATIONS MOLECULAIRES QUI OFFRENT DU POINT DE VUE THEORIQUE ET EXPERIMENTAL DES POSSIBILITES NOUVELLES POUR L'ETUDE DES TRANSITIONS ELECTRONIQUES NON RADIATIVES (TENR) D'ESPECES MOLECULAIRES	4
I.	LES ETATS EXCITES DES CATIONS MOLECULAIRES	5
I.1.	Quelques caractéristiques des états excités des cations moléculaires	5
II.	FORMATION DES CATIONS MOLECULAIRES PAR PHOTOIONISATION DE MOLECULES EN PHASE GAZEUSE	9
II.1.	Processus de photoionisation	10
II.2.	Détermination des états vibroniques des cations moléculaires produits par photoionisation	13
III.	PROCESSUS DE RELAXATION ELECTRONIQUE DES PREMIERS ETATS EXCITES DES CATIONS MOLECULAIRES ISOLES	13
III.1.	Sondes expérimentales relatives à la fragmentation des cations produits par photoionisation	15
III.2.	Sondes expérimentales relatives à la fluorescence des cations moléculaires pour l'étude des transitions électroniques non radiatives (TENR)	18
CHAPITRE II :	METHODES EXPERIMENTALES DE COINCIDENCES POUR L'ETUDE DE LA FLUORESCENCE ET DES TRANSITIONS ELECTRONIQUES NON RADIATIVES (TENR) DES CATIONS MOLECULAIRES	30
I.	COINCIDENCES PHOTOION-PHOTON DE FLUORESCENCE (PIFCO)	31
I.1.	Description du dispositif expérimental	32
I.1.1.	La source V.U.V.	34
I.1.2.	Les détecteurs	37
I.1.3.	Les échantillons gazeux	39

Pages

I.2. Procédures expérimentales 40

I.2.1. Temps de vol des photoions par coïncidences photoion-photoélectron 40

I.2.2. Coïncidences photoion-photon de fluorescence 43

I.2.2.1. Mesure de la durée de vie 43

I.2.2.2. Mesure du rendement quantique de fluorescence 45

II. COINCIDENCES PHOTOELECTRON DE SEUIL-PHOTON DE FLUORESCENCE (TPEFCO) 49

II.1. Description du dispositif expérimental 50

II.2. Procédures expérimentales 53

CHAPITRE III : FLUORESCENCE ET TRANSITIONS ELECTRONIQUES NON RADIATIVES (TENR) DES CATIONS FLUOROBENZENES ET DIACETYLENES : LE MODELE "STATISTIQUE" DES TENR INTRAMOLECULAIRES (NON DISSOCIATIVES) DES ESPECES ISOLEES 58

I. INTRODUCTION

II. PRESENTATION DES CATIONS FLUOROBENZENES 60

II.1. Configuration électronique de C_6H_6 62

II.2. Les états électroniques des cations fluorobenzènes 62

II.3. Transitions électroniques radiatives 65

II.4. Les états vibroniques des cations fluorobenzènes, distorsion Jahn-Teller 65

III. TENR DES CATIONS FLUOROBENZENES : LE MODELE STATISTIQUE DES TENR 66

III.1. Mise en évidence des transitions électroniques non radiatives (TENR) des cations fluorobenzènes 66

III.1.1. TENR intramoléculaire et irréversible

III.2. Modèle des TENR de l'état $\tilde{B}$ des cations fluorobenzènes 68

III.2.1. Le modèle des grosses molécules 68

III.2.2. Etat initial et continuum d'états finals des TENR de l'état $\tilde{B}$ des cations fluorobenzènes 69

III.2.3. Couplage non radiatif intramoléculaire 71

III.2.4. Redistribution vibrationnelle 72

Pages

III.3. Méthode de calcul des TENR des grosses molécules 74
III.3.1. Couplage vibronique 74
III.3.2. Vitesse des TENR ; la "règle d'or" 76
IV. ETUDE DE LA SERIE DE 9 CATIONS FLUOROBENZENES : PREMIERE LOI DE VARIATION DES TENR 78
IV.1. Méthode de mesure de la durée de vie $\tau_{\tilde{B}}$ et du rendement quantique de fluorescence $\emptyset(\tilde{B})$ de l'état $\tilde{B}$ des cations fluorobenzènes 78
IV.2. Rendements quantiques de fluorescence 79
IV.2.1. Spectres photoélectroniques et rapports de branchement 79
IV.2.2. Spectres d'émission et efficacité de réponse du P.M. (f_{PM}) 84
IV.2.3. Rendements quantiques de fluorescence $\emptyset(\tilde{B})$ 84
IV.3. Durées de vie $\tau_{\tilde{B}}$ de l'état $\tilde{B}$ 91
IV.4. Fragmentation des cations fluorobenzènes 93
IV.5. Discussion des TENR : loi de "l'écart d'énergie" 97
IV.5.1. Constantes des transitions radiatives et non radiatives 97
IV.5.2. Loi de l'écart d'énergie ou "energy gap law" 98
IV.5.3. Discussion 102
V. ETUDE DES CATIONS 1, 3, 5 - $C_6F_3H_3^+$ ET $C_6F_6^+$ PAR LA METHODE TPEFCO : DEUXIEME LOI DE VARIATION DES TRANSITIONS ELECTRONIQUES NON RADIATIVES 103
V.1. Introduction 103
V.2. Article n° 1 106
V.3. Article n° 2 155
VI. ETUDE DES TRANSITIONS ELECTRONIQUES NON RADIATIVES (TENR) DES CATIONS DIACETYLENES 182
VI.1. Les TENR des cations diacétylènes 182
VI.2. Discussion des résultats des cations diacétylènes 185
VI.3. Conclusion 188
APPENDICE N° 1 : Calcul de la densité de niveaux vibrationnels par la méthode de HAARHOFF 189
APPENDICE N° 2 : Calcul de la constante de transition électronique non radiative (TENR) des "grosses molécules" par la méthode NION (non integral occupation number) 190

APPENDICE N° 3 : Calcul des facteurs Franck-Condon pour des nombres quantiques non entiers 193

APPENDICE N° 4 : Calcul du déplacement réduit d'un mode de vibration harmonique entre deux états électroniques d'un cation 195

CHAPITRE IV : FLUORESCENCE ET TRANSITIONS ELECTRONIQUES NON RADIATIVES (TENR) DES CATIONS CHLOROACETYLENES : MODELE DU CAS INTERMEDIAIRE DES TENR INTRAMOLECULAIRES (NON DISSOCIATIVES) DES ESPECES ISOLEES 202

I. INTRODUCTION 202

I.1. Le cas intermédiaire des transitions électroniques non radiatives intramoléculaires

I.2. L'intérêt de l'étude des transitions électroniques non radiatives des cations chloroacétylènes 205

II. ARTICLE 208

CHAPITRE V : FLUORESCENCE ET TRANSITIONS ELECTRONIQUES NON RADIATIVES DISSOCIATIVES DU CATION DIOXYDE DE SOUFRE SO_2^+ 220

I. INTRODUCTION 220

II. ARTICLE 222

CONCLUSION 234

INTRODUCTION

Jusqu'en 1975 on ne connaissait, pour les cations moléculaires de plus de 3 atomes, qu'une seule émission de fluorescence (celle du diacétylène $H{\equiv}C{-}C{-}C{\equiv}C{-}H^{+}$). On pouvait alors se demander si, de manière générale, l'absence d'observations de la relaxation radiative des états électroniques excités de ces espèces n'était pas due au rôle prépondérant des transitions électroniques non radiatives (TENR). Depuis 1975, J.P. MAIER à l'Université de Bâle a observé les spectres d'émission de nombreux cations en produisant ces derniers par excitation électronique de molécules neutres en phase gazeuse. Dans le même temps et en relation avec les études de MAIER, nous nous sommes orientés vers la recherche des TENR des cations moléculaires par les mesures de durée de vie et de rendement quantique de fluorescence de ces espèces (produites par photoionisation de molécules neutres en phase gazeuse). Les résultats de cette étude, qui font l'objet de cette thèse, ont révélé les principaux caractères des TENR des cations. Par la suite, MAIER et THOMMEN se sont également orientés vers l'étude des TENR de ces espèces et leurs résultats sont référencés dans le premier chapitre.

Cette thèse est une contribution à l'étude des lois générales et à l'élaboration des modèles théoriques des transitions électroniques non radiatives (TENR) des espèces moléculaires isolées.

En dehors de leur étude proprement dite les TENR sont fréquemment évoquées et les quelques exemples suivants montrent l'intérêt d'avoir une bonne connaissance de ces processus :

- Selon la théorie "statistique" qui rend compte de la fragmentation de la plupart des cations polyatomiques, l'énergie électronique est convertie en énergie vibrationnelle de l'état électronique fondamental du cation (TENR non dissociative irréversible) avant qu'il ne se fragmente.
- La durée de vie des états électroniques des cations moléculaires ainsi que la possibilité d'observer leur émission de fluorescence dépendent des caractéristiques (règles de sélection, constantes de couplage,...) des TENR.
- La relation entre la section efficace de formation des états électroniques des cations et l'intensité de leur émission de fluorescence dépend des TENR.

- Les TENR du coeur ionique des molécules dans des états de Rydberg peuvent jouer un rôle important dans les processus d'autoionisation.
- Les études de processus mettant en jeu les niveaux vibrationnels très élevés d'états électroniques de molécules neutres ou de cations moléculaires (ex.: photoionisation multiphotonique) font fréquemment référence aux études des TENR. Ces dernières, en effet permettent d'estimer certains paramètres de ces niveaux vibrationnels (densité, durée de vie,...).

Les caractéristiques du travail que nous présentons sont les suivantes :

- Premièrement, cette étude est faite à partir des données expérimentales des TENR des cations moléculaires isolés formés par photoionisation de molécules neutres en phase gazeuse, alors que jusqu'à présent les TENR intramoléculaires ont été principalement étudiées dans des molécules neutres.
- Deuxièmement, les TENR étudiées ont lieu à partir d'états électroniques excités qui sont couplés radiativement à l'état électronique fondamental des cations. Les mesures des durées de vie et des rendements quantiques de fluorescence permettent de déterminer les TENR.
- Enfin, parmi les TENR étudiées nous distinguerons les TENR intramoléculaires (non dissociatives) dues à un couplage entre deux états électroniques liés (cations fluorobenzènes, diacétylènes et chloroacétylènes) et la prédissociation électronique (TENR dissociative) due à un couplage direct entre l'état électronique initial et un état électronique dissociatif (cation SO_2^+).

Pour exposer ce travail nous avons adopté le plan suivant :

- Le premier chapitre est consacré à l'examen des caractéristiques des cations moléculaires qui offrent du point de vue théorique et expérimental des possibilités nouvelles pour l'étude des TENR d'espèces moléculaires.
- Les deux méthodes expérimentales de coïncidences qui ont été utilisées sont décrites dans le chapitre II.

- Dans le chapitre III les cations fluorobenzènes et diacétylènes illustrent le cas des TENR non dissociatives irréversibles (cas statistique). Les valeurs expérimentales de la vitesse non radiative k_{nr} sont confrontées à deux lois générales des TENR (cas statistique) et aux valeurs calculées par la méthode NION (non integral occupation number).
- Le chapitre IV est consacré à l'étude des cations chloroacétylènes. Les résultats sont confrontés à la théorie du couplage fort du cas intermédiaire des TENR.
- Enfin dans le dernier chapitre on étudie les différents processus de relaxation des espèces produites par photoexcitation V.U.V. de SO_2.

CHAPITRE I

CARACTERISTIQUES DES CATIONS MOLECULAIRES QUI OFFRENT DU POINT DE VUE THEORIQUE ET EXPERIMENTAL DES POSSIBILITES NOUVELLES POUR L'ETUDE DES TRANSITIONS ELECTRONIQUES NON RADIATIVES (TENR) D'ESPECES MOLECULAIRES.

Jusqu'à présent les transitions électroniques non radiatives (TENR) intramoléculaires ont été principalement étudiées dans des molécules neutres ; ce premier chapitre est consacré à l'examen des caractéristiques des cations moléculaires qui offrent du point de vue théorique et expérimental des possibilités nouvelles pour l'étude des TENR d'espèces moléculaires.

Dans une première partie on montre que le fait que la plupart des cations moléculaires formés par ionisation de molécules neutres sont des espèces à couche ouverte simplifie les couplages intramoléculaires entre les premiers états électroniques stables.

Dans la deuxième partie on passe en revue les processus de formation des cations moléculaires par photoionisation directe et indirecte. On illustre ainsi la possibilité de former les cations dans une grande variété d'états électroniques et vibrationnels, ce qui enrichit d'autant la possibilité d'étudier les TENR en fonction de l'état vibronique initial.

Enfin dans la troisième partie on examine les sondes expérimentales (fragmentation et fluorescence) des TENR des cations moléculaires. On montre en particulier que les différentes méthodes de coïncidences (qui sont propres à l'étude des cations et sont difficilement utilisables pour les molécules neutres) permettent de mesurer de façon complète les paramètres expérimentaux (durée de vie, rendement quantique de fluorescence et de fragmentation, ...) des TENR des cations moléculaires.

I. LES ETATS EXCITES DES CATIONS MOLECULAIRES

Les cations moléculaires correspondent à des molécules neutres auxquelles ont a enlevé un électron. De ce fait la structure électronique et vibrationnelle des cations est directement reliée à celle des molécules neutres correspondantes. Il est donc justifié de penser que rien de fondamental ne distingue la structure des cations moléculaires de celle des molécules neutres. Nous allons voir cependant que le fait que la plupart des cations moléculaires formés par ionisation de molécules neutres sont des espèces à couche ouverte confère à la structure de ces derniers des caractéristiques particulières.

I.1. Quelques caractéristiques des états excités des cations moléculaires

La plupart des ions moléculaires formés par ionisation de molécules neutres sont des espèces à couche ouverte et l'écart d'énergie entre le premier état électronique doublet excité (D_1) de même spin que l'état fondamental doublet (D_0) est généralement plus petit que l'écart d'énergie entre le premier singulet (S_1) et l'état singulet fondamental (S_0) de la molécule neutre correspondante (Tableau 1). Il en résulte que l'état D_1 des cations se trouve le plus souvent bien en dessous de la première limite de dissociation, alors que l'état S_1 des neutres est souvent voisin ou au dessus de la limite de dissociation (Tableau 1). Il en résulte également que l'émission $D_1 \rightarrow D_0$ des cations est en général dans le domaine visible ou proche U.V. quand l'émission $S_1 \rightarrow S_0$ des neutres correspondants se trouve dans l'U.V.

Tableau I.1 : Energie de dissociation et énergie de la transition D_1-D_0 (espèce à couche ouverte) ou S_1-S_0 (espèce à couche fermée) de différentes espèces ioniques et neutres.

Espèces	Transition	Energie de la transition (eV)	Energie de dissociation (eV)
N_2 a)	$A^1\Pi_g - X^1\Sigma_g^+$	8,6	9,7
N_2^+ a)	$A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$	1,1	8,7
CO_2 b)	$\tilde{A}^1B_2 - \tilde{X}^1\Sigma_g^+$	5,7	5,45
CO_2^+	$\tilde{A}^2\Pi_u - \tilde{X}^2\Pi_g$	3,5 b)	5,3 c)
SO_2 d)	$\tilde{A}^1B_1 - \tilde{X}^1A_1$	3,7	5,7
SO_2^+ d)	$\tilde{A}^2A_2 - \tilde{X}^2A_1$	0,7	3,6
H-C≡C-Cl e)	$^1? - ^1\Sigma^+$	5,0	-
$H-C\equiv C-Cl^+$ e)	$\tilde{A}^2\Pi - \tilde{X}^2\Pi$	3,3	5,2
1,3,5-$C_6F_3H_3$ e)	$\tilde{A}^1A_2' - \tilde{X}^1A_1'$	4,8	-
1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ e)	$\tilde{B}^2A_2'' - \tilde{X}^2E''$	2,7	-

a) réf.1 ; b) réf.2 ; c) réf.3 ; d) réf.4 ; e) réf.5

Une autre caractéristique importante concerne le premier état quartet (Q_1) des cations à couche ouverte et le premier état triplet (T_1) des neutres à couche fermée. Dans le cas des molécules neutres à couche fermée on trouve le plus souvent la situation suivante : en accord avec la règle de Hund, le premier état triplet (T_1), qui a la même configuration électronique que S_1, a une énergie inférieure à S_1 de telle sorte que l'état S_1 peut être couplé à S_0 et à T_1 (Figure 1). Ces couplages sont mis en évidence soit par les perturbations du spectre d'émission S_1-S_0, soit par la phosphorescence T_1-S_0,

soit par l'étude des transitions non radiatives de S_1. Le plus souvent l'influence du couplage non radiatif S_1-T_1 l'emporte sur celle du couplage non radiatif S_1-S_0.

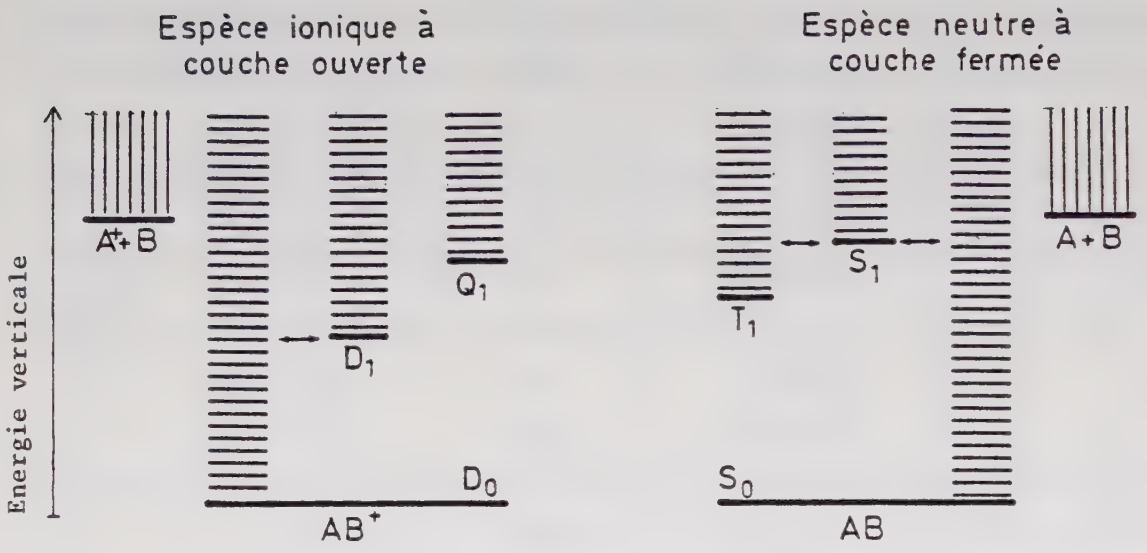


Figure I.1 : Schéma des premiers niveaux électroniques et des couplages électroniques pour les espèces ioniques à couche ouverte et les espèces neutres à couche fermée.

Dans le cas des cations à couche ouverte on ne trouve généralement pas de trace expérimentale de l'état quartet Q_1 stable bien que les méthodes d'investigation citées précédemment, longtemps réservées aux molécules neutres, soient actuellement utilisées pour l'étude des cations moléculaires. A ces méthodes s'ajoutent également pour l'étude des états excités des cations la spectroscopie photoélectronique [6] et la photodissociation laser [7]. Le seul cas (à notre connaissance) où l'état Q_1 stable d'un cation à couche ouverte a été mis en évidence expérimentalement est celui de O_2^+ [6, 8] (isoélectronique de NO) et du cation isostère SO^+ [4]. Dans les autres cas on n'a pas observé l'influence des états quartets stables des cations, ni dans la formation ni dans la relaxation des cations. On constate que les états quartets Q_1 des cations à couche ouverte correspondent à l'ex-

citation de deux électrons (éjection d'un électron plus changement de spin ou changement d'orbitale d'un autre électron) dans la configuration électronique de la molécule neutre correspondante dans son état fondamental (sauf pour O_2^+ où Q_1 correspond à l'excitation d'un seul électron). Au contraire l'état doublet D_1 d'un cation ainsi que les états S_1 et T_1 de la molécule neutre correspondante sont généralement formés par excitation d'un seul électron dans la configuration électronique de S_0. Ceci laisse à penser que l'absence de l'état quartet Q_1 stable dans les processus de formation et de relaxation des cations moléculaires à couche ouverte peut être dû, de façon générale, au fait que Q_1 correspond à l'excitation de deux électrons.

Pour chaque cation étudié il est également possible à partir des orbitales moléculaires de calculer les caractéristiques de l'état quartet Q_1. On rencontre souvent le cas, représenté sur la fig. 2, où la courbe de potentiel de Q_1 est déplacé par rapport à celle de D_1 et D_0, de telle sorte que l'énergie verticale de Q_1 est supérieure à celle de D_1 et que le couplage entre D_1 et Q_1 est négligeable [5].

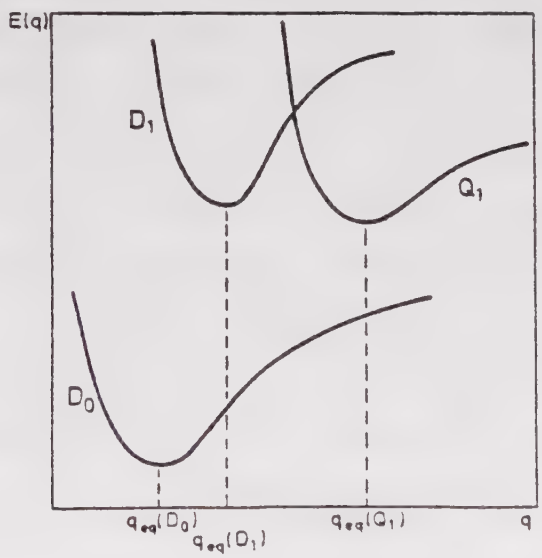


Figure I.2 : Schéma des courbes de potentiel E(q) des états doublets D_0,D_1 et quartet Q_1 d'un cation moléculaire en fonction d'une coordonnée normale q arbitraire.

Il en résulte, comme le montre la figure 1, que en général les niveaux vibrationnels inférieurs de l'état D_1 d'un cation à couche ouverte ne peuvent être couplé qu'avec les niveaux vibrationnels du fondamental D_0. Dans le cas des molécules neutres à couche fermée l'état singulet S_1 est couplé avec T_1 et S_0 et peut également, dans certains cas, être couplé avec le continuum de dissociation. Nous verrons l'importance de ces considérations pour l'étude des transitions électroniques non radiatives (TENR) des cations moléculaires.

II. FORMATION DES CATIONS MOLECULAIRES PAR PHOTOIONISATION DE MOLECULES EN PHASE GAZEUSE

La photoionisation d'une molécule neutre M en phase gazeuse désigne l'ensemble de tous les processus qui conduisent à la formation d'un cation M^+ et d'un électron e^- à partir de l'absorption par M d'un photon V.U.V. (ultraviolet du vide).

$$M + h\nu \rightarrow M^+ + e^-$$

Généralement la molécule M se trouve initialement dans son état fondamental et le cation produit M^+ peut se trouver dans différents états excités électroniquement et vibrationnellement. Nous verrons dans le paragraphe suivant quels sont les processus de desexcitation de M^+ ainsi formé. On considère généralement que le processus de photoionisation est beaucoup plus rapide que le processus de relaxation de M^+ de telle sorte que ces deux processus peuvent être étudiés séparément. Nous verrons cependant dans le premier article du chapitre III qu'il peut exister des cas où la photoionisation par autoionisation est assez lente et la relaxation de M^+ assez rapide pour que les deux processus ne soient plus indépendants l'un de l'autre. D'autres cas de compétition entre l'autoionisation électronique et la relaxation du coeur ionique de M dans des états de Rydbergs ont été envisagés par Eland [9].

II.1. Processus de photoionisation

Les processus de photoionisation sont très variés et on distingue généralement les processus de photoionisation directe et les processus de photoionisation indirecte (autoionisation ou préionisation).

a) Ionisation directe :

Nous définissons l'ionisation directe comme un processus qui fait passer par un couplage direct avec le continuum d'ionisation de la molécule M dans son état initial (fondamental) à un état du cation M^+ sans mettre en jeu les états excités de M. Les processus d'ionisation directe sont eux-mêmes très variés et nous distinguerons pour simplifier les processus à un électron et les processus à deux électrons.

* Processus à un électron :

Pour les molécules ces processus à un électron peuvent avoir lieu dans toute la région d'excitation qui s'étend du seuil d'ionisation de la molécule (≃ 10 eV) jusqu'au maximum (≃ 30 eV) de l'énergie de photoexcitation qu'on utilise habituellement pour étudier les premiers états électroniques des cations. Dans le modèle en couches des molécules, ce processus consiste à éjecter un électron d'une orbitale moléculaire sans modifier l'occupation ni l'énergie (Théorème de Koopmans) des autres orbitales moléculaires. Il en résulte que, dans le cas des molécules à couche fermée les différents états électroniques du cation M^+ correspondent à l'éjection d'un électron des différentes orbitales moléculaires de M et le potentiel d'ionisation de chaque état électronique de M^+ est égal (au signe près) à l'énergie de l'orbitale moléculaire correspondante. La population des différents états excités de M^+ produits par ce processus pour une valeur fixe de l'énergie de photoexcitation est déterminée par spectroscopie photoélectronique en analysant la distribution de l'énergie cinétique des photoélectrons émis. Comme nous l'avons admis dans la partie I.1 de ce chapitre, ce processus d'ionisation est beaucoup plus probable que les processus d'ionisation avec excitation de deux électrons.

* Processus à deux électrons :

En plus des états de M^+ formés par les processus précédents à un électron les spectres photoélectroniques de nombreuses molécules montrent l'existence de raies satellites qui sont dues à des processus à deux électrons où un électron est éjecté et un autre électron est excité [10]. Bien que, en général, ces processus à deux électrons apparaissent à des énergies d'ionisation plus élevées que les processus à un électron, on les observe parfois (avec une faible intensité) dans la région d'ionisation 10-30 eV. Ainsi le spectre photoélectronique de N_2 montre à environ 25 eV une structure vibrationnelle d'une raie satellite qui correspond à l'éjection d'un électron (comme pour la formation de l'état fondamental de N_2^+) et l'excitation d'un autre électron [11]. Des configurations électroniques plus complexes peuvent également intervenir pour créer des raies satellites comme dans le cas de SO_2 pour lequel l'observation d'une raie satellite à 19 eV coïncide avec le calcul de satellite à 19,7 eV mettant en jeu l'excitation de trois électrons [12].

b) Ionisation indirecte :

La photoionisation indirecte met en jeu un état superexcité, ou de Rydberg M^*, de la molécule neutre M , dont l'énergie est supérieure à l'énergie d'ionisation de M.

L'autoionisation est le processus d'ionisation décrit par le couplage de M^* avec le continuum d'ionisation.

$M^* \rightarrow M^+ + e^-$ autoionisation de M^*

Les processus de photoionisation indirecte sont des processus complexes et variés :

- Dans certaines régions de photoexcitation on observe, dans les spectres de photoabsorption et de photoionisation de M, des résonances [13, 14] dont le profil traduit l'interférence entre les moments de transition vers un état discret M^* et le continuum d'ionisation.

- Le rendement de photoionisation est le nombre de cations produits rapporté au nombre de photons absorbés. Ce rendement n'est en général égal à l'unité que pour des énergies d'excitation qui sont environ 5 eV au dessus du seuil d'ionisation [16]. Lorsqu'il est inférieur à l'unité l'autoionisation de M^* est en compétition avec d'autres processus [16] tels que : prédissociation de M^*, fluorescence de M^*, formation de paire d'ions.

- Parmi les processus d'autoionisation on distingue : l'autoionisation rotationnelle lorsque par changement d'état rotationnel le coeur ionique de M^* cède de l'énergie à l'électron de Rydberg (observée seulement pour H_2 [17]), l'autoionisation vibrationnelle (observée par exemple pour NO [18]) lorsqu'il y a changement d'état vibrationnel du coeur ionique, et l'autoionisation électronique, (la plus souvent observée), lorsque le coeur change d'état électronique. On distingue également l'autoionisation des "résonances de forme" [19] qui apparaissent dans le spectre de photoionisation totale ou partielle (pour le cas de N_2 voir réf. 20). Ces résonances de forme correspondent à l'éjection d'un électron de grand moment angulaire par effet tunnel à travers la barrière centrifuge qui lie cet électron au coeur ionique. Nous rencontrerons dans le cas de "grosses molécules" (1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ et $C_6F_6^+$, voir article du chapitre III) l'autoionisation d'états superexcités de M formés dans la partie dissociative de ces états. On observera dans ce cas une bande très large (plusieurs eV) dans le spectre d'électrons de seuil. Il peut également exister, comme nous l'avons déjà mentionné, des cas où le processus d'autoionisation est en compétition avec un processus de relaxation du coeur ionique de M^* tel que la conversion interne. Notons enfin un processus d'autoionisation observé pour de nombreuses molécules ; l'autoionisation résonnante au seuil [21] qui permet de former des cations dans des états vibrationnels très excités qui ne peuvent pas être peuplés par ionisation directe. On définit l'autoionisation résonnante au seuil comme un processus d'autoionisation pour lequel on observe dans le spectre photoélectronique une résonance au seuil, c'est-à-dire un pic pour les électrons d'énergie nulle. Pour rendre compte de ce processus GUYON et al [21] ont proposé un mécanisme de transition électronique non radiative du coeur ionique suivie d'une autoionisation vibrationnelle.

II.2. Détermination des états vibroniques des cations moléculaires produits par photoionisation

Les états vibroniques des cations moléculaires produits par photoionisation ne sont pas en général des états stationnaires. Nous verrons en détail dans la partie III du chapitre III que ces états non stationnaires sont décrits par des états propres de l'hamiltonien moléculaire approché Born-Oppenheimer (B.O.). La relaxation est alors décrite à l'aide des couplages (radiatif, non radiatif, dissociatif, etc...) entre ces états B.O.. On suppose généralement que quel que soit le processus de formation des cations, ces derniers sont produits dans une superposition des états B.O.. Ces hypothèses sont justifiées dans la mesure où elles permettent de rendre compte de la relaxation des ions moléculaires.

L'étude des processus de formation des cations par photoionisation nous renseignent surtout sur la structure électronique et vibrationnelle (énergies, symétries, etc...) et peu sur les couplages des états B.O.. On obtient ainsi avec les études de spectroscopie de photoabsorption, de photoionisation, de photoélectron et de photoélectron de seuil [22] les principales caractéristiques de la structure des états vibroniques des cations produits par photoionisation.

Les caractéristiques des couplages entre les états B.O. des cations sont, en général, issues des études des processus de relaxation des cations produits dans ces états excités (émission, fragmentation).

III. PROCESSUS DE RELAXATION ELECTRONIQUE DES PREMIERS ETATS EXCITES DES CATIONS MOLECULAIRES ISOLES

On distingue généralement les processus unimoléculaires (molécule isolée) des processus plurimoléculaires (collisions). Dans ce qui suit et dans les chapitres suivants nous n'étudions que les processus de relaxation des cations moléculaires isolés (en phase gazeuse et en l'absence de collisions). Il apparait cependant que ces domaines sont étroitement liés, d'une part par l'intérêt de connaître les processus de relaxation des ions dans les réactions

ion-molécule [23], d'autre part par les "sondes expérimentales" (fluorescence des ions, spectrométrie de masse des ions) qui sont communes aux processus unimoléculaires et aux processus bimoléculaires.

La relaxation électronique des cations moléculaires isolés peut s'effectuer par transition électronique radiative (fluorescence) et par transition électronique non radiative (TENR). Pour la plupart des cations dont on connait la fluorescence [27], la (les) transition radiative se fait du premier état doublet excité (D_1) ou (et) du deuxième état doublet (D_2) vers l'état fondamental (D_0). Les états D_1 et D_2 sont généralement situés dans la région d'excitation 1-4 eV par rapport à D_0.

L'étude des TENR des cations moléculaires produits par photoionisation est grandement favorisée par rapport à celle des molécules neutres grâce à la possibilité de détecter facilement les ions parents et les ions fragments et de sélectionner l'état initial du cation parent par la détection des photoélectrons. L'étude des TENR des cations a ainsi progressé considérablement grâce au développement récent des méthodes de coïncidences : coïncidences photoion-photoélectron (PIPECO) et coïncidences photoion-photoélectron de seuil (PITPECO) (voir paragraphe suivant III.1) ; coïncidences photoélectron-photon de fluorescence (PEFCO), coïncidences photoélectron de seuil-photon de fluorescence (TPEFCO) et coïncidences photoion-photon de fluorescence (PIFCO) (voir paragraphe III.2 et chapitre II).

Parmi les TENR on distingue les TENR dissociatives et les TENR non dissociatives. Dans ce qui suit nous utiliserons le terme "intramoléculaire" uniquement pour ce dernier cas. Cette distinction est principalement faite suivant que l'énergie de l'état vibronique initial du cation est au-dessus (TENR dissociative) ou au-dessous (TENR intramoléculaire) de la première limite de dissociation du cation. Cependant nous verrons que dans certains cas (par exemple les "grosses molécules") le processus de dissociation du cation parent comprend lui-même une première étape constituée par un processus intramoléculaire (conversion interne ou isomérisation).

La relaxation des états électroniques très excités est généralement complexe et difficile à étudier car les voies de relaxation électronique sont très nombreuses. C'est pourquoi on étudie principalement les premiers états électroniques des cations. La fragmentation des cations polyatomiques intervient pour les états excités dans la région 3-6 eV. La conversion interne

ne peut être étudiée convenablement que pour le processus $D_1 \rightarrow D_0$ qui fait passer le cation de l'état électronique excité D_1 à l'état électronique fondamental D_0 vibrationnellement très excité. L'isomérisation est un processus qui peut inclure la conversion interne vers D_0.

Les sondes expérimentales dont on dispose pour étudier ces processus sont relatives soit à la fragmentation soit à la fluorescence des cations.

III.1. Sondes expérimentales relatives à la fragmentation des cations produits par photoionisation

La détection des photoions fragments en coïncidence avec les photoélectrons qui définissent l'énergie des différents états du cation parent est la principale méthode pour étudier les processus mettant en jeu la dissociation des cations [6b, 24]. Lorsque les cations sont produits par photoionisation à longueur d'onde fixe on détecte les coïncidences photoion-photoélectron (méthode PIPECO [6b, 24]) et lorsque les cations sont produits par photoionisation à longueur d'onde variable on détecte les coïncidences photoion-photoélectron de seuil [24]. BAER [24] a comparé en détail les caractéristiques de ces deux méthodes dont l'intérêt (comparées aux méthodes spectroscopiques [22] qui permettent de déterminer l'état initial du cation parent et aux méthodes de spectrométrie de masse [3] qui permettent de déterminer les ions fragments produits) est de déterminer à la fois l'état initial du cation parent et les ions fragments produits à partir de cet état. La dissociation de nombreux cations polyatomiques [24] a été étudiée par ces méthodes de coïncidences dans la région de photoionisation 10-20 eV. Peu de cations diatomiques (voir par exemple O_2^+ [25]) ont été étudiés car l'énergie de dissociation de ces cations est souvent supérieure à 20 eV. La région d'excitation au-delà de 20 eV a été peu explorée car la plupart de ces études ont été réalisées avec comme source l'émission de l'hélium I à 21,2 eV.

A l'aide de ces méthodes de coïncidences on détermine pour chaque état sélectionné du cation parent (la résolution est de l'ordre de 100 meV) le rendement quantique de dissociation (proportion des cations parents qui se dissocient) suivant chaque voie de fragmentation, l'énergie cinétique des ions fragments ainsi que la durée de vie des cations parents "métastables" (entre 0,1 µs et 100 µs).

Tableau I.2 : Cations moléculaires polyatomiques qui ont un état électronique dont la relaxation comporte une compétition entre la fluorescence et la fragmentation.

Cation	Fluorescence	Fragmentation
N_2O^+	$\tilde{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \tilde{X}^2\Pi$ [41,44]	$NO^+ + N$ [24]
COS^+	$\tilde{A}^2\Pi \rightarrow \tilde{X}^2\Pi$ [41,44]	$CS^+ + O$ [50,51]
SO_2^+	$(\tilde{C}^2B_2, \tilde{D}^2A_1) \rightarrow \tilde{X}^2A_1$ [4]	$SO^+ + O$ [4,46] $S^+ + O_2$
$CH_3-C\equiv C-C\equiv C-H^+$	$\tilde{A}^2E \rightarrow \tilde{X}^2E$ [52]	$C_5H_3^+ + H$ [55]
		$C_4H_4^+ + C_2H_2$
$CH_3-C\equiv C-C\equiv C-CH_3^+$	$\tilde{A}^2E_u \rightarrow \tilde{X}^2E_g$ [52]	$C_6H_5^+ + H$ [26,32]
		$C_6H_4^+ + H_2$
		$C_6H_5^+ + H$
$C_2H_5-C\equiv C-C\equiv C-H^+$	$\tilde{A}^2A'' \rightarrow \tilde{X}^2A''$ [52]	$C_6H_4^+ + H_2$ [52]
		$C_4H_4^+ + C_2H_2$
	$\tilde{A}^2B_g \rightarrow \tilde{X}^2A_u$ [53]	$C_6H_7^+ + H$ [53]
	$\tilde{A}^2A_2 \rightarrow \tilde{X}^2B_1$ [53]	$C_6H_7^+ + H$ [53]
		$C_7H_9^+ + H$
	$\tilde{A}^2A'' \rightarrow \tilde{X}^2A''$ [53]	$C_6H_7^+ + CH_3$ [53]
		$C_6H_6^+ + CH_4$
	$\tilde{A}^2A_u \rightarrow \tilde{X}^2B_g$ [54]	$C_8H_9^+ + H$
		$C_7H_7^+ + CH_3$ [54]

Lorsque le rendement quantique total de dissociation (somme des rendements quantiques de dissociation suivant les différentes voies de fragmentation) est inférieur à 1'unité (comme dans le cas de l'état $\tilde{A}^2E_u$ du cation diméthyldiacétylène $C_6H_6^+$ [26]) le cation parent peut se desexciter par d'autres voies non dissociatives, par exemple l'émission de fluorescence. Les cations moléculaires qui ont un état électronique dont la relaxation comporte une compétition entre la fluorescence et la fragmentation sont indiqués dans le tableau 2.

L'étude des rendements quantiques de dissociation et de l'énergie cinétique des ions fragments permet généralement de déterminer le mécanisme de dissociation. La fragmentation des cations polyatomiques est le plus souvent décrite par la théorie statistique du quasi-équilibre [28]. La plupart des cations hydrocarbures [24] correspondent à ce cas statistique où le cation parent dans l'état électronique initial transforme rapidement son énergie électronique en énergie de vibration par conversion interne vers l'état électronique fondamental avant de se fragmenter [29]. Dans ce cas la première étape de la fragmentation est donc une transition électronique non radiative (TENR) non dissociative de même nature que celle qui est décrite en détail dans le chapitre III. Lorsqu'on compare la fragmentation de plusieurs cations isomères on peut mettre en évidence des processus d'isomérisation. L'isomérisation est souvent considérée comme ayant lieu après conversion interne dans l'état électronique fondamental. Le processus d'isomérisation peut être en compétition avec la fragmentation comme dans le cas du cation acétaldéhyde $C_2H_4O^+$ [30] ou être un processus qui précède la fragmentation comme dans le cas des cations $C_8H_8^+$ [31] et des cations 2,4 et 1,5 hexadiyne $C_6H_6^+$ [32].

Pour les cations de plus petite taille (diatomiques ou triatomiques) les processus de fragmentation sont décrits par la prédissociation de l'état (ro) vibronique initial du cation par les états dissociatifs couplés à cet état initial [24].

III.2. Sondes expérimentales relatives à la fluorescence des cations moléculaires pour l'étude des TENR

Jusqu'en 1975, parmi les cations moléculaires de plus de 3 atomes, on ne connaissait qu'une seule émission de fluorescence, celle du cation diacétylène [33] (voir chapitre III). Depuis, MAIER a découvert l'émission d'environ 100 cations polyatomiques [38] produits par bombardement électronique de molécules neutres en phase gazeuse. Certaines émissions de cations polyatomiques ont également été mises en évidence par ELAND et al [34] et DUJARDIN et al [4, 35, 36] en produisant les cations par photoionisation de molécules neutres en phase gazeuse . Nous montrerons en détail dans les chapitres suivants comment les sondes expérimentales relatives à la fluorescence des cations moléculaires produits par photoionisation servent à l'étude des TENR.

Dans la plupart des cas, la fluorescence des cations moléculaires produits par photoionisation est celle des cations parents (généralement dans l'état $\tilde{A}$ ou $\tilde{B}$) et le seul cas connu où on observe la fluorescence d'un cation fragment est le cas de SO_2^+ [4] (voir chapitre V) pour lequel on observe la fluorescence $(A^2\Pi - X^2\Pi)$ de SO^+ produit par prédissociation de l'état $\tilde{F}^2A_1$ de SO_2^+ formé par photoionisation.

Nous examinons maintenant ce que les différentes sondes de la fluorescence apportent comme renseignements sur les TENR des cations moléculaires en considérant les méthodes spectroscopiques et les méthodes de coïncidences.

a) Méthodes spectroscopiques :

La détection des spectres d'émission des cations nécessite des sources d'excitation intense telles que les décharges électriques [37] et les canons à électrons [38]. A ce jour l'analyse du spectre d'émission des cations excités par laser n'a pas encore été réalisée en phase gazeuse, mais elle a été réalisée en matrice de gaz rare pour les cations fluorobenzènes par BONDYBEY et al [39]. Actuellement l'excitation des cations par photoionisation de molécules neutres en phase gazeuse est encore une source d'excitation trop faible pour permettre l'analyse à haute résolution du spectre d'émission des cations.

Lorsque l'émission des cations n'est pas résolue dans le temps, l'analyse de la structure spectrale à haute résolution permet de mettre en évidence les couplages vibroniques comme dans le cas du couplage $\tilde{B}$-$\tilde{A}$ de CO_2^+ observé par GAUYACQ et al [40]. Ce type d'analyse est limité aux "petits cations" diatomiques ou triatomiques. D'autre part la "limitation doppler" de la largeur des raies d'émission ne permet pas de mesurer la largeur naturelle de ces raies et de déterminer la durée de vie des cations dans les états rovibroniques excités correspondants.

Lorsque l'émission est résolue dans le temps, on peut déterminer la durée de vie du cation dans différents niveaux vibrationnels de l'état électronique radiatif en sélectionnant dans le spectre d'émission une des bandes l'émission qui se fait à partir du niveau vibrationnel considéré. A l'aide de cette méthode KLAPSTEIN et MAIER [41], par exemple, ont mesuré la durée de vie des différents niveaux vibrationnels de l'état $\tilde{A}^2\Sigma^+$ de N_2O^+ et de l'état $\tilde{A}^2\Pi$ de COS^+. Cette méthode est également limitée à l'étude des "petits cations", car les spectres d'émission des cations polyatomiques de grande taille à la température ordinaire sont congestionnés de telle sorte qu'il est difficile de sélectionner une raie d'émission du cation. Cette difficulté peut être surmontée dans l'avenir par la formation à basse température, mais en phase gazeuse,de cations de grande taille dans un jet supersonique.

b) Méthodes de coïncidences :

Lorsque les cations moléculaires sont formés par photoionisation on utilise les méthodes de coïncidences pour mesurer la durée de vie et le rendement quantique de fluorescence des cations dans les états radiatifs.

Par définition le rendement quantique de fluorescence ϕ_F d'un cation dans un état radiatif déterminé est égal à la proportion des cations, initialement dans l'état radiatif considéré, qui se desexcite par émission d'un photon de fluorescence (visible ou proche UV). La fluorescence correspond à une transition électronique radiative. On ne compte donc pas, dans la détermination de ϕ_F, les photons (infrarouge) émis par le système et qui correspondent à des transitions vibrationnelles sans changement d'état électronique.

Comme nous le montrerons dans les chapitres suivants, le rendement quantique de fluorescence est une quantité qu'il est indispensable de connaître pour déterminer quantitativement les transitions électroniques non radiatives (TENR) en compétition avec la fluorescence des états radiatifs des cations moléculaires. La mesure de $\emptyset_F$ nécessite de compter les espèces initialement dans l'état radiatif. Dans le cas des molécules neutres la mesure de $\emptyset_F$ est souvent approximative à cause de la difficulté de déterminer le nombre des espèces excitées. Dans le cas des cations moléculaires la mesure est rendue plus accessible par la possibilité de compter facilement les cations ou les photoélectrons produits par photoionisation.

Il existe trois méthodes de coïncidences pour mesurer la durée de vie et le rendement quantique de fluorescence des cations :

- Coïncidences photoion-photon de fluorescence (PIFCO) : le principe et le détail de cette méthode sont exposés dans le chapitre II. Par cette méthode on détermine la décroissance au cours du temps ainsi que le rendement quantique de la fluorescence totale d'un état électronique radiatif du cation parent. On détermine également la durée de vie et l'efficacité de fluorescence des cations fragments (nombre de photons émis par le fragment par rapport au nombre de cations parents produits).

- La méthode de coïncidences photoélectron de seuil-photon de fluorescence (TPEFCO) et la méthode de coïncidences photoélectron-photon de fluorescence (PEFCO) ont en commun le fait de sélectionner l'énergie de l'état initial du cation en sélectionnant l'énergie des photoélectrons (d'énergie nulle pour la méthode TPEFCO et d'énergie non nulle pour la méthode PEFCO). La méthode TPEFCO est décrite par SCHLAG et al [42] et dans le chapitre II. La méthode PEFCO est décrite par AMES et al [43] et par MAIER et THOMMEN [44]. Par ces méthodes on peut donc mesurer la durée de vie et le rendement quantique de fluorescence d'états du cation sélectionnés en énergie et produits par photoionisation. A l'aide de la méthode TPEFCO on peut également étudier des états formés par autoionisation au seuil qu'on ne pourrait pas former en utilisant les autres techniques citées. La résolution de la sélection en énergie des états du cation est d'environ 100 meV pour la méthode PEFCO et 50 meV pour la méthode TPEFCO. Il en résulte que dans des

cas simples tels que ceux des petits cations et des cations de grande taille vibrationnellement peu excités on peut sélectionner les états vibroniques qui sont clairement séparés en énergie dans les spectres photoélectroniques. Des cas plus compliqués comme le cas des cations de grande taille vibrationnellement très excités, le cas où les niveaux vibrationnels de différents états électroniques sont superposés dans le spectre d'électrons de seuil et le cas de la redistribution vibrationnelle sont examinés dans le chapitre III.

L'ensemble des cations moléculaires dont la durée de vie et le rendement quantique de fluorescence ont été mesurés par au moins une de ces trois méthodes de coïncidences sont indiqués dans le tableau 3.

Si un état radiatif d'un cation n'est soumis à aucune TENR, on observe une décroissance exponentielle de la fluorescence avec la durée de vie τ et un rendement quantique $\phi_F = 1$. Au contraire lorsque la décroissance n'est pas exponentielle ou (et) $\phi_F < 1$, c'est le signe que les TENR interviennent pour la relaxation.

Dans le cas des TENR dissociatives (chapitre V) on observe une décroissance exponentielle de la fluorescence (τ) et une valeur $\phi_F < 1$. Nous avons vu dans la partie III.1 précédente les différents cas des TENR dissociatives ainsi que la méthode de détermination du rendement quantique de dissociation ϕ_D et la durée de vie de l'état dissociatif. Lorsque l'état radiatif et l'état dissociatif sont confondus les durées de vie obtenues par observation de la fluorescence et de la fragmentation sont confondues. Cependant il arrive fréquemment dans le cas des cations de grande taille que ceci ne soit plus vérifié lorsque l'état initial radiatif se transforme par TENR intramoléculaire en un état intermédiaire non radiatif dissociatif (comme dans le cas du cation diméthyldiacétylène $C_6H_6^+$ [32]). On pourrait également observer $\phi_D < (1 - \phi_F)$ si une partie des cations dans l'état intermédiaire s'isomérisait vers un état électronique stable (non dissociatif).

Dans le cas des TENR intramoléculaires où l'état radiatif initial du cation a une énergie inférieure à l'énergie de la première limite de dissociation du cation, les résultats obtenus pour de nombreux cations moléculaires (Tableau 3) nous ont conduits à distinguer trois "comportements" des TENR intramoléculaires.

Tableau I.3 : Cations moléculaires dont la durée de vie et le rendement quantique de fluorescence ont été mesurés par les méthodes de coïncidences :

Coïncidences photoion-photon de fluorescence PIFCO	Coïncidences photoélectron de seuil-photon de fluorescence TPEFCO	Coïncidences photoélectron-photon de fluorescence PEFCO
Eland et al /56,57/	Schlag et al	Maier et Thommen
$N_2O^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$, $CO_2^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$,	$CO_2^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /42/	$CO_2^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /44/
$CO_2^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$, $COS^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$	$CO_2^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /42/	$CO_2^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /44/
$CS_2^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$, $ClCN^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$,	$N_2O^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /59/	$COS^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /44/
$BrCN^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$, $C_6F_6^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$,		$CS_2^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /44/
$C_6F_5H^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$,	Dujardin et al	$N_2O^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /44/
1-2-4 $C_6F_3H_3^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$.	$SO^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /12/	$C_2H_2F_2^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /61/
	$C_6F_6^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /60/	$CH_3-(C\equiv C)_2-H^+(D)(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /52/
Dujardin et al	1-3-5 $C_6F_3H_3^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /60/	$CD_3-(C\equiv C)_2-H^+(D)(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /52/
$SO^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /4/, $SO_2^+(\tilde{C},\tilde{D}\rightarrow\tilde{X})$ /4/		$CH_3-(C\equiv C)_2-CH_3^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /52/
$Cl-C\equiv C-H(D)^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /36/,		$CD_3-(C\equiv C)_2-CD_3^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /52/
$Cl-C\equiv C-Cl^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /36/,		$C_2H_5-(C\equiv C)_2-H^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /52/
$(D)H-C\equiv C-C\equiv C-H(D)^+(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /58/		$C_6F_6^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /62/
$(CD_3)CH_3-(C\equiv C)_2-CH_3^+(CD_3)$ $(\tilde{A}\rightarrow\tilde{X})$ /58/		$C_6F_5H^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /62/
$C_6F_6^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /5/		1-2-3-4 $C_6F_4H_2^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /62/
$C_6F_5H^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /5/		1-2-3-5 $C_6F_4H_2^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /62/
1-2-3-4 $C_6F_4H_2^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /5/		1-2-4-5 $C_6F_4H_2^+(D_2)(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /62/
1-2-3-5 $C_6F_4H_2^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /5/		1-2-3 $C_6F_3H_3^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /62/
1-2-4-5 $C_6F_4H_2^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /5/		1-2-4 $C_6F_3H_3^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /62/
1-3-5 $C_6F_3H_3^+(D_3)(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /5/		1-3-5 $C_6F_3H_3^+(D_3)(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /62/
1-2-4 $C_6F_3H_3^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /5/		1-3 $C_6F_4H_2^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /62/
1-3 $C_6F_4H_2^+(\tilde{B}\rightarrow\tilde{X})$ /5/		

a) TENR intramoléculaires des "petits cations" ou limite résonnante : Le cas de CO_2^+

Les durées de vie et les rendements quantiques de fluorescence des états radiatifs de CO_2^+ ont été mesurés par les trois méthodes de coïncidences (voir Tableau 3).

CO_2^+ possède deux états électroniques radiatifs $\tilde{A}^2\Pi_u$ et $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$. Le rendement quantique de fluorescence total $\emptyset_F(\tilde{A}+\tilde{B})$ des deux états $\tilde{A}$ et $\tilde{B}$ est égal à l'unité, et on observe que le rendement quantique de fluorescence apparent de l'état $\tilde{A}$ est supérieur à l'unité et que le rendement quantique apparent de la fluorescence $\tilde{B}\rightarrow\tilde{X}$ est inférieur à l'unité [57]. Ces effets ont été attribués à un couplage vibronique entre les états électroniques $\tilde{B}$ et $\tilde{A}$ et décrits en termes de perturbations des niveaux rovibrationnels résonnants de $\tilde{A}$ et de $\tilde{B}$ [40, 57]. Ce cas est caractéristique de la limite résonnante des TENR intramoléculaires où chaque état (ro)vibronique initial est couplé de façon résonnante à un (ou plusieurs) autre état (ro)vibronique du cation et où le rendement quantique total de fluorescence est égal à 1'unité.

b) TENR intramoléculaires des cations "de grande taille" ou limite statistique : Le cas des cations fluorobenzènes

Les durées de vie et les rendements quantiques de fluorescence des états radiatifs des cations fluorobenzènes ont également été mesurés par les trois méthodes de coïncidences et ces résultats sont exposés en détail dans le chapitre III.

Les cations fluorobenzènes illustrent le cas des cations de grande taille dont les états radiatifs ont une décroissance de la fluorescence exponentielle et pour lesquels $\emptyset_F < 1$. Les TENR sont dans ce cas irréversibles et sont dues au couplage vibronique de l'état radiatif initial $\tilde{B}$ avec les niveaux vibrationnels $\left\{ \ell \right\}$ des états $\tilde{A}$ et $\tilde{X}$ qui agissent comme un quasi-continuum dissipatif.

c) TENR intramoléculaires des cations intermédiaires : Le cas des cations chloroacétylènes

Les durées de vie et les rendements quantiques de fluorescence des états radiatifs des cations chloroacétylènes ont été étudiés par la méthode PIFCO [36] et les résultats sont exposés dans le chapitre IV. La décroissance de la fluorescence n'est plus exponentielle et peut être décomposée en une décroissance rapide (≃ 10 ns), une décroissance longue (≃ 500 ns) et une décroissance très longue (≃ 3 µs). Le rendement quantique est légèrement inférieur à l'unité. Les TENR sont également dues au couplage vibronique entre l'état radiatif $\tilde{A}^2\Pi$ et les niveaux vibrationnels $\}\ell\{$ de l'état fondamental $\tilde{X}^2\Pi$. Dans ce cas chaque état (ro)vibronique initial n'est plus couplé à un état résonnant (ro)vibronique non dissipatif (limite de résonance), ni à un quasi continuum (limite statistique), mais il est couplé à un nombre limité N (10 < N < 100) d'états (ro)vibroniques discrets qui eux-mêmes peuvent se desexciter non radiativement.

REFERENCES DU CHAPITRE I :

/1/ K.P. HUBER et G. HERZBERG, Molecular spectra and molécular structure IV. Constants of diatomic molecules, Van Nostrand et Reinhold, N.Y. (1979).

/2/ G. HERZBERG, Electronic spectra of polyatomic molecules, Van Nostrand, N.Y. (1966).

/3/ T. MASUOKA et J.A.R. SAMSON, J. Chim. Phys. 77, 623 (1980).

/4/ G. DUJARDIN et S. LEACH, J. Chem. Phys. 75, 2521 (1981).

/5/ S. LEACH, G. DUJARDIN et G. TAIEB, J. Chim. Phys. 77, 705 (1980).

/6/ a) D.W. TURNER, C. BAKER, A.D. BAKER et C.R. BRUNDLE, "Molecular photoelectron spectroscopy", Wiley-Interscience, London, 1970.

b) J.H.D. ELAND, "Photoelectron spectroscopy", Butterworths, London, 1974.

/7/ A. CARRINGTON, P.G. ROBERTS et P.J. SARRE, Mol. Phys. 35, 1523 (1978).
J.T. MOSELEY, P.C. COSBY, J.B. OZENNE et J. DURUP, J. Chem. Phys. 70, 1474 (1979).
M. HORANI, H.H. BUKOW, M. CARRE, M. DRUETTA et M.L. GAILLARD, J. Phys. Colloq. 40, C1-57 (1979).

/8/ J. MOSELEY et J. DURUP, J. Chim. Phys. 77, 673 (1980).

/9/ J.H.D. ELAND, Conférence faite à Orsay, Juillet 1981.

/10/ K. SIEGBAHN, C. NORDLING, G. JOHANSSON, J. HEDMAN, P.F. HEDEN, K. HAMRIN, U. GELIUS, T. BERGMARK, L.O. WERME, R. MANNE et Y. BAER, ESCA applied to free molecules, North-Holland, 1969.

/11/ W. DOMCKE et L.S. CEDERBAUM, J. Chem. Phys. 64, 612 (1976).

/12/ G. DUJARDIN, S. LEACH, L.S. CEDERBAUM, à publier.

/13/ J.H.D. ELAND, J. Chim. Phys. 77, 613 (1980).

/14/ C. KUNZ, "Synchrotron radiation", Topics in current physics (1979).

/15/ U. FANO, Phys. Rev., 124, 1866 (1961).

/16/ R.S. BERRY, S. LEACH, "Advances in electronics and electron physics", ed. C. Marton, Academic Press, 57, 1 (1981).

/17/ W.A. CHUPKA et J. BERKOWITZ, J. Chem. Phys. 51, 4244 (1969).

/18/ P.C. KILLGOAR, G.E. LEROI, J. BERKOWITZ et W.A. CHUPKA, J. Chem. Phys. 58, 803 (1973)

/19/ J.L. DEHMER, D. DILL et S. WALLACE, Phys. Rev. Lett. 43, 1005 (1979).

/20/ J.W. DAVENPORT, Phys. Rev. Lett. 36, 945 (1976).
G. RASEEV, H. LE ROUZO et H. LEFEBVRE-BRION, J. Chem. Phys. 72, 5701 (1980).

/21/ P.M. GUYON, T. BAER et I. NENNER, à publier.

/22/ J. BERKOWITZ, "Photoabsorption, photoionization and photoelectron spectroscopy", Academic Press, (1979).

/23/ P. AUSLOOS, "Kinetics of ion-molecule reactions", Plenum Press, New-York (1979).

/24/ T. BAER, "Gas phase ion chemistry" ed. M.T. Bowers, Vol I, p.153, Academic, New-York, 1979.

/25/ P.M. GUYON, T. BAER, L.F.A. FERREIRA, I. NENNER, A. TABCHE-FOUHAILE, R. BOTTER, et T.R. GOVERS, J. Phys. B, 11, L141 (1978).

/26/ J. DANNECHER, Chem. Phys. 29, 339 (1978).

/27/ J.P. MAIER, "Kinetics of ion-molecule reactions" Ed. P. Ausloos, Plenum Press, New-York (1979).

/28/ H.M. ROSENSTOCK, M.B. WALLENSTEIN, A.L. WAHRHAFTIG et H. EYRING, Proc. Natl. Acad. Sci., 38, 667 (1952).
H.M. ROSENSTOCK, Advan. Mass Spectrom. 4, 523 (1968).

/29/ H.M. ROSENSTOCK, K. DRAXL, B.W. STEINER et J.T. HERRON, J. Phys. Chem. Ref. Data, 6, Suppl. 1, 1 (1977).

/30/ R. BOMBACH, J.P. STADELMANN et J. VOGT, Chem. Phys. 60, 293 (1981).

/31/ D. SMITH, T. BAER, G.D. WILLETT et R.C. ORMEROD, Int. J. Mass Spect. Ion Physics 30, 155 (1979).

/32/ T. BAER, G.D. WILLET, D. SMITH et J.S. PHILLIPS, J. Chem. Phys. 70, 4076 (1979).

/33/ J.H. CALLOMON, Can. J. Phys., 34, 1046 (1956).

/34/ J.H.D. ELAND, M. DEVORET et S. LEACH, Mol. Phys. 37, 793 (1979).

/35/ G. DUJARDIN, S. LEACH et G. TAIEB, Chem. Phys. 46, 407 (1980).

/36/ G. DUJARDIN, S. LEACH , G. TAIEB, J.P. MAIER et W.M. GELBART, J. Chem. Phys. 73, 4987 (1980).

/37/ D. COSSART, J. Chim. Phys., 78, 703 (1981).

/38/ J.P. MAIER, Chimia, 34, 219 (1980).

/39/ V.E. BONDYBEY, C.R. VAUGHN, T.A. MILLER, J.H. ENGLISH et R.H. SHILEY, J. Chem. Phys. 74, 6584 (1981).

/40/ D. GAUYACQ, M. HORANI, S. LEACH et J. ROSTAS, Can. J. Phys. 53, 2040 (1975).

/41/ D. KLAPSTEIN et J.P. MAIER, Chem. Phys. Lett. 83, 590 (1981).

/42/ E.W. SCHLAG, R. FREY, B. GOTCHEV, W.B. PEATMAN et H. POLLAK, Chem. Phys. Lett. 51, 406 (1977).

/43/ D.L. AMES, M. BLOCH, H.Q. PORTER et D.W. TURNER, Proceedings of the sixth conference on molecular spectroscopy, ed. A.R. West (Institute of Petroleum, Heyden,) p.399 (1977).

/44/ J.P. MAIER et F. THOMMEN, Chem. Phys. 51, 319 (1980).

/45/ S. LEACH, P.S. STANNARD et W.M. GELBART, Mol. Phys. 36, 1119 (1978).

/46/ G. DUJARDIN et al, à publier.

/47/ K. FREED, Topics Appl. Phys. 15, 23 (1976).

/48/ P. AVOURIS, W.M. GELBART et M.A. EL-SAYED, Chem. Rev. 77, 793 (1977).

/49/ A. TRAMER et R. VOLTZ, in Excited states, Vol. 4, édité par E.C. Lim, Academic, New-York (1979).

/50/ J.H.D. ELAND, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys., 12, 389 (1973).

/51/ B. BREHM, R. FREY, A. KUSTLER et J.H.D. ELAND, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 13, 251 (1974).

/52/ P. FOSTER, J.P. MAIER et F. THOMMEN, Chem. Phys. 59, 85 (1981).

/53/ M. ALLAN, J. DANNACHER et J.P. MAIER, J. Chem. Phys. 73, 3114 (1980).

/54/ T.B. JONES et J.P. MAIER, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 31, 287 (1979).

/55/ J. DANNACHER, E. HEILBRONNER, J.P. STADELMANN et J. VOGT, Helv. Chim. Acta 62, 2186 (1979).

/56/ J.H.D. ELAND, M. DEVORET et S. LEACH, Chem. Phys. Lett. 43, 97 (1976).

/57/ S. LEACH, M. DEVORET et J.H.D. ELAND, Chem. Phys. 33, 113 (1978).

/58/ G. DUJARDIN, S. LEACH et G. TAIEB, non publié.

/59/ R. FREY, B. GOTCHEV, W.B. PEATMAN, H. POLLAK et E.W. SCHLAG, Chem. Phys. Letters 54, 411 (1978).

/60/ G. DUJARDIN, S. LEACH, O. DUTUIT, T. GOVERS et P.M. GUYON, à publier.

/61/ J.P. MAIER et F. THOMMEN, J. Chem. Soc. Faraday Trans, 77, 845 (1981).

/62/ J.P. MAIER et F. THOMMEN, Chem. Phys. 57, 319 (1981).

CHAPITRE II

METHODES EXPERIMENTALES DE COINCIDENCES POUR L'ETUDE DE LA FLUORESCENCE ET DES TRANSITIONS ELECTRONIQUES NON RADIATIVES (TENR) DES CATIONS MOLECULAIRES

Dans ce chapitre nous décrivons les deux méthodes expérimentales de coïncidences que nous avons utilisées pour étudier les transitions électroniques non radiatives (TENR) des cations moléculaires. Ces deux méthodes sont fondées sur la mesure de la durée de vie et du rendement quantique de fluorescence des états radiatifs des cations moléculaires.

La méthode des coïncidences photoion-photon de fluorescence (PIFCO) qui est décrite dans la première partie est mise en application dans les chapitres suivants (III, IV et V) et la méthode des coïncidences photoélectron de seuil-photon de fluorescence (TPEFCO) qui est décrite dans la deuxième partie est utilisée dans le chapitre III pour l'étude des TENR des cations fluorobenzènes.

I. COINCIDENCES PHOTOION-PHOTON DE FLUORESCENCE

Cette méthode expérimentale de détection des coïncidences photoion-photon de fluorescence est appelée méthode PIFCO (Photo Ion-Fluorescence photon Coïncidences). Le but de cette expérience est de mettre en évidence la fluorescence visible et U.V. de cations moléculaires dans des états électroniques excités et de mesurer leur durée de vie et leurs rendements quantiques de fluorescence.

Le principe de l'expérience est le suivant : les cations sont produits par photoionisation (à longueur d'onde fixe) des molécules dans un jet gazeux. On produit ainsi les ions parents dans différents états électroniques ainsi que des ions fragments également dans différents états électroniques.

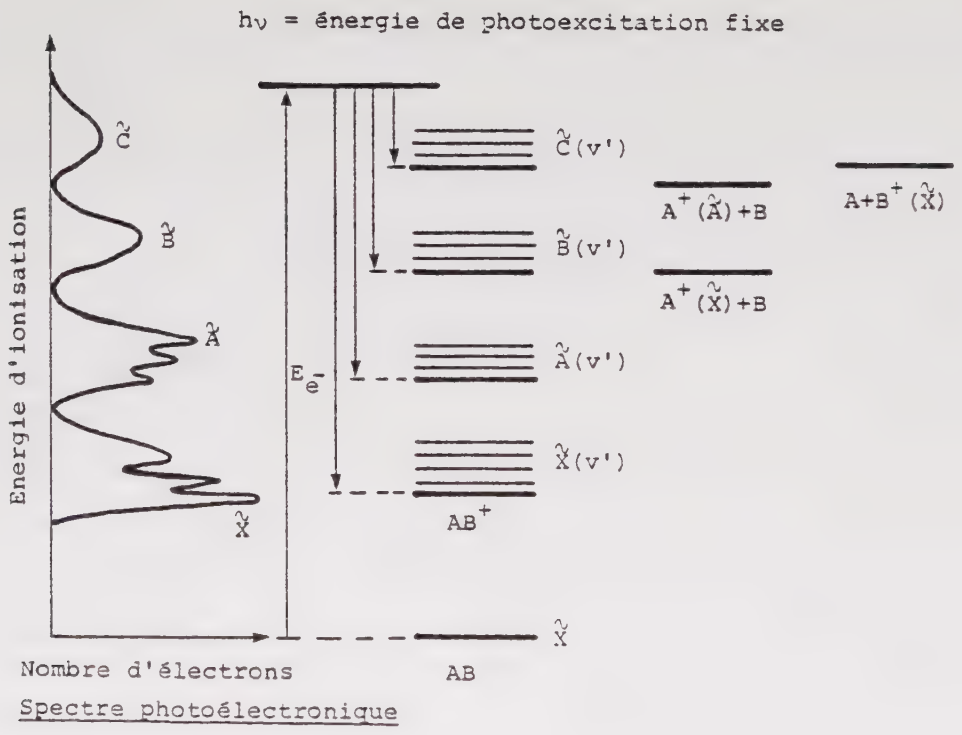


Figure II.1 : Schéma des états électroniques des cations produits dans l'expérience PIFCO.

Le schéma de la figure 1 montre dans le cas d'une molécule diatomique AB, les espèces excitées qui sont produites par photoionisation. On identifie les cations parents ou fragments par leur temps de vol. Celui-ci est obtenu par coïncidences photoion-photoélectron et pour les espèces qui émettent par coïncidences photoion-photon de fluorescence. A l'aide de ces temps de vol, on détermine sans ambiguité la masse des espèces ioniques qui fluorescent. On détermine leur durée de vie dans les états excités à l'aide de la courbe de décroissance des coïncidences photoion-photon en fonction du temps de vol.

Par définition l'efficacité de fluorescence η_F d'une espèce ionique produite par photoionisation est égale au nombre de photons de fluorescence émis par cette espèce rapporté au nombre total d'ions produits. Cette quantité absolue est déterminée (voir procédure expérimentale) pour les espèces ioniques à partir du comptage du nombre total de coïncidences photoion-photon et du nombre d'ions détectés. De la mesure de l'efficacité de fluorescence de l'ion parent on peut déduire le rendement quantique de fluorescence $\phi_{(j)}$ de l'ion dans l'état électronique (j) si on connaît le rapport de branchement f_j de cet état électronique. Le rapport de branchement f_j qui est égal à la proportion des ions parents produits dans l'état (j) est déterminé d'après le spectre photoélectronique obtenu dans d'autres expériences avec la même source d'excitation que celle que nous utilisons.

I.1. Description du dispositif expérimental

La méthode PIFCO et le montage initial ont été décrits par ELAND et al [1] et par DEVORET [2]. Des améliorations importantes ont été décrites par DUJARDIN et al [3]. D'autres améliorations sont décrites ci-dessous. L'ensemble du dispositif expérimental est représenté sur la figure 2 et l'expérience est schématisée sur la figure 3.

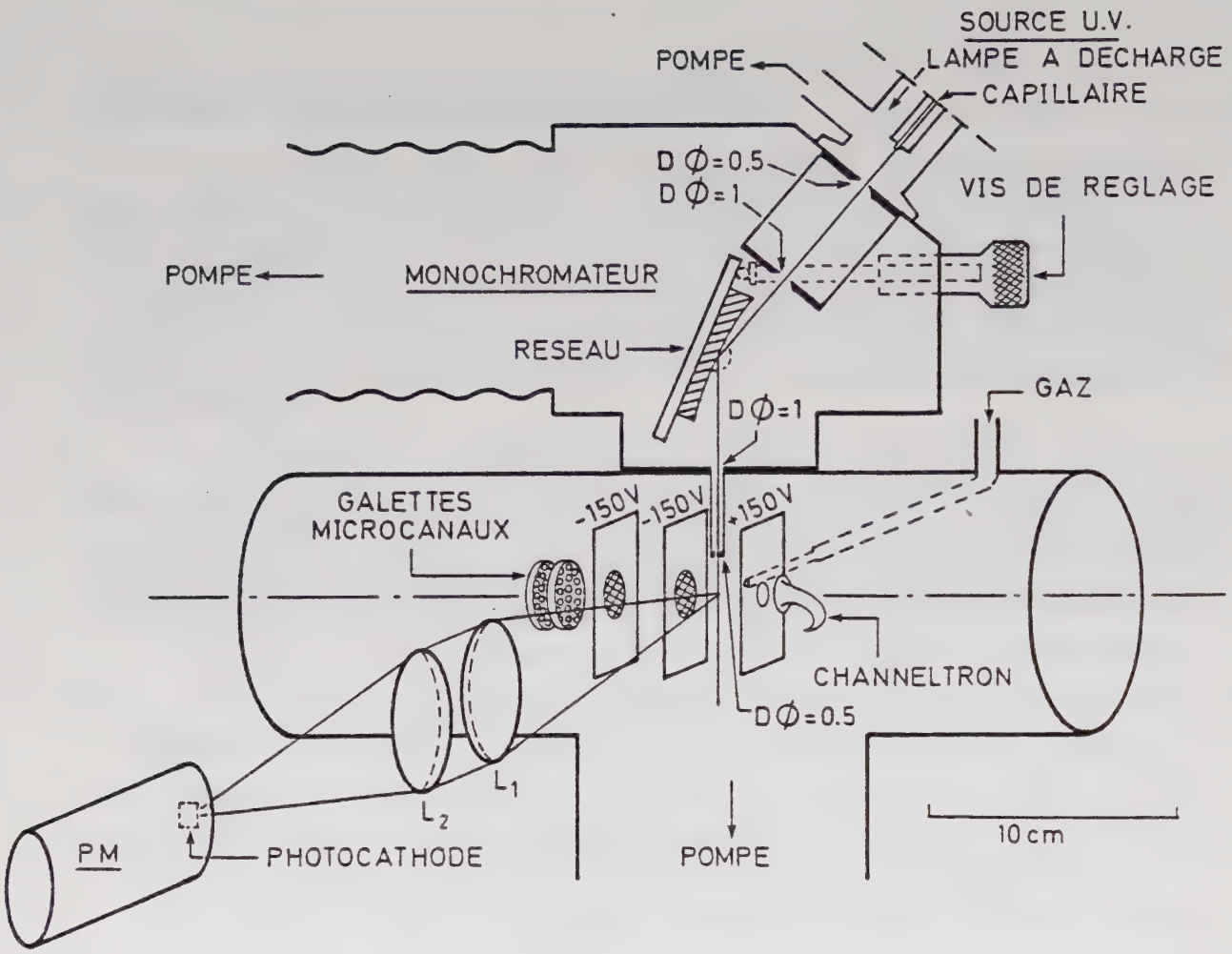


Figure II.2 : Dispositif expérimental de la méthode PIFCO

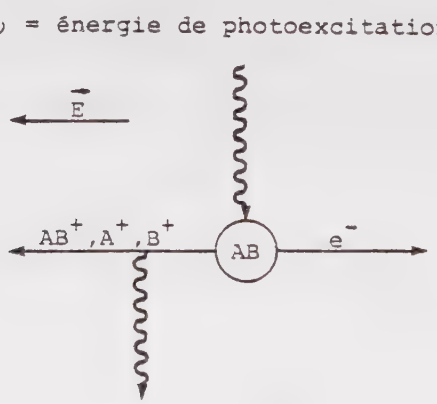


Figure II.3 : Schéma de l'expérience

I.1.1. La source V.U.V.

a) La lampe V.U.V. :

La lampe U.V. utilisée est représentée sur la figure 4.

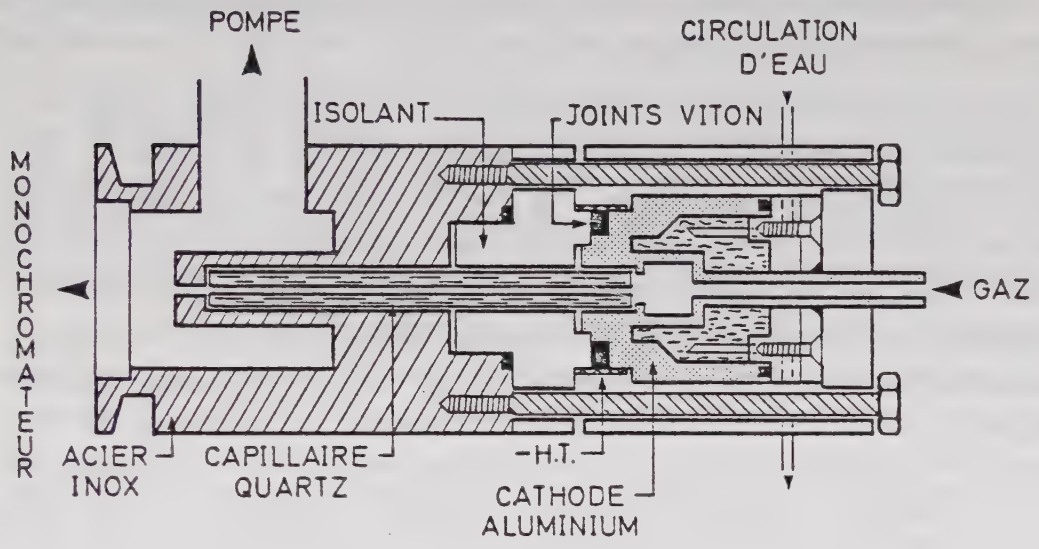


Figure II.4 : Schéma de la lampe V.U.V.

On réalise une décharge dans un capillaire en quartz d'environ 70 mm de long et de diamètre intérieur de 1 mm. En fonctionnement continu la tension est de 800V et le courant de décharge d'environ 35 mA. Le gaz circule en permanence dans la décharge et est pompé différentiellement. La pression au niveau du pompage différentiel est environ 10^{-1} Torr. On utilise séparément les gaz rares He, Ne, Ar et l'Hydrogène pour obtenir les différentes raies d'émission U.V. caractéristiques de ces différents gaz [4]. Les raies d'émission U.V. les plus intenses sont les suivantes [4] : HeI (584 Å ; 21,22 eV), NeI (736 Å ; 16,85 eV), ArI (1067 Å ; 11,62 eV), HI (1216 Å ; 10,20 eV). Les gaz utilisés, purs au moins à 99,99% sont directement issus des bouteilles commerciales. La cathode est en aluminium pur et est refroidie par une circulation d'eau en circuit fermé isolé de la masse électrique.

b) Le monochromateur V.U.V. :

Nous utilisons un monochromateur V.U.V. à faible résolution pour isoler les différentes raies d'émission U.V. de la lampe et pour empêcher que l'intense lumière visible émise par celle-ci ne pénètre dans l'enceinte de réaction. En effet la sensibilité de détection de la fluorescence visible et U.V. des cations diminue fortement lorsque des photons parasites sont détectés par le photomultiplicateur.

Le monochromateur V.U.V. représenté sur la figure 2 est équipé d'un réseau concave holographique de rayon de courbure 400 mm. Ce réseau a 600 traits/mm et est recouvert de platine. La lumière issue de la lampe est diaphragmée par deux trous de 0,5 et 1 mm de diamètre (voir Fig. 2) et a un angle d'incidence sur le réseau d'environ 70°. La lumière U.V. diffractée par le réseau passe par deux trous de diamètre 1 mm et 0,5 mm et est focalisée au centre de l'enceinte de réaction qui se trouve à 10 cm du centre du réseau.

Le pompage du monochromateur est assuré par une pompe à diffusion d'huile. La pression résiduelle est environ 10^{-6} Torr et avec la lampe en fonctionnement la pression dans le monochromateur est 10^{-5} Torr en raison de la diffusion du gaz de la lampe. Nous avons observé après quelques heures de fonctionnement une tache brune sur le réseau et une diminution importante de la réflexion du réseau. La plus grande partie de cette pollution provenait de la lampe et nous avons pu l'éliminer en remplaçant la cathode initiale en inox par une cathode en aluminium. Dans ces conditions la pollution du réseau n'intervient qu'après environ 200 heures de fonctionnement. Cette pollution résiduelle est certainement due à l'action des photons V.U.V. sur l'huile du système de pompage qui rétrodiffuse et qui se dépose sur le réseau. La tache qui se crée ainsi sur ce dernier a une petite dimension (≃ 3 mm) et ne peut pas être nettoyée. On doit donc toutes les 200 heures environ déplacer le réseau sur son support pour que la lumière de la lampe se réfléchisse sur une partie non polluée.

L'efficacité du réseau à 584 Å est de 5% (mesurée par le constructeur) et nous avons estimé la transmission totale du monochromateur à moins de 1%. La réduction de l'intensité de l'excitation V.U.V. qui en résulte n'est pas

un inconvénient pour les expériences de coïncidences. En effet, dans ces conditions, on obtient facilement des taux de comptage des ions de quelques dizaines de milliers qu'il ne faut pas dépasser si on veut que le temps moyen qui sépare la détection de deux ions soit plus grand que le temps de vol des cations (≃ 10 µs). Avec le monochromateur on n'observe plus aucun photon visible parasite provenant de l'émission de la lampe. Ceci contribue à diminuer considérablement les fausses coïncidences photoion-photon de fluorescence. Le rapport entre le maximum du signal de la courbe de coïncidences photoion-photon de fluorescence (voir par exemple fig. 8) et le fond dû aux fausses coïncidences, mesuré dans des conditions de comptage comparables, est environ 100 fois plus grand à l'ordre 1 du monochromateur qu'en l'absence du monochromateur. A l'ordre 0 et avec les 4 diaphragmes ce rapport est seulement 5 fois plus grand qu'en l'absence du monochromateur.

La résolution du monochromateur est faible (≃ 50 Å). Elle permet cependant d'isoler certaines raies d'émission de la lampe et de sélectionner ainsi la valeur de l'énergie de photoexcitation. La figure 5 montre, comme exemple, les spectres de temps de vol des ions produits par photoexcitation de 1,3,5-$C_6F_3D_3$ à l'aide de la lampe à hélium. La courbe (a) a été obtenue en isolant à l'ordre 1 du monochromateur la raie de l'HeI à 584 Å (21,22 eV). La courbe (b) est obtenue à l'ordre 0 du monochromateur. Dans

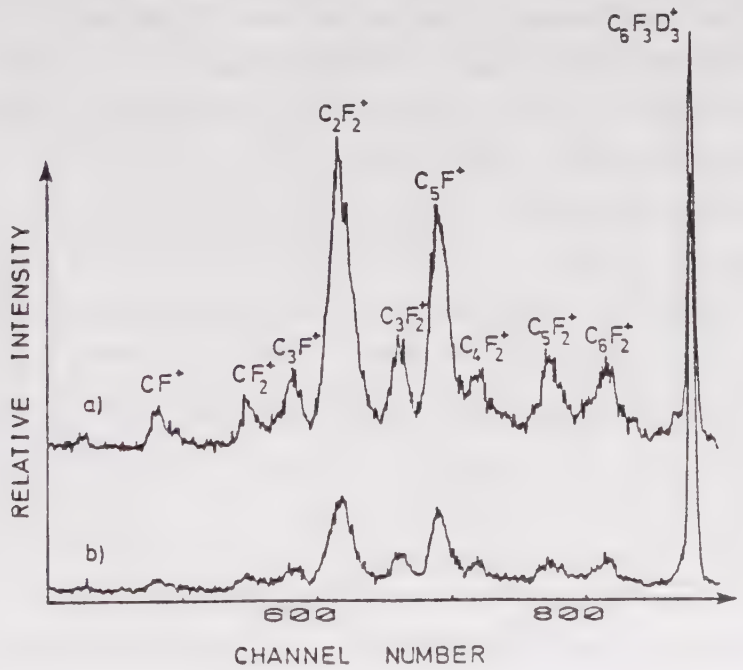


Figure II.5 : Spectre de temps de vol des ions produits par photoexcitation de 1,3,5-$C_6F_3D_3$ à l'aide de la lampe HeI (5 ns/canal)
a) Ordre 1 (584 Å) b) Ordre 0 du monochromateur V.U.V.
Les deux courbes sont normalisées par le pic de $C_6F_3D_3^+$

ce dernier cas l'excitation contient les deux raies de l'HeI (21,22 eV et 23,09 eV) et le continuum de l'hélium [4] dont le maximum est à environ 822 Å (15,08 eV). Dans le cas (b) on produit relativement plus de cations parents que dans le cas (a). Ceci est probablement dû à la partie du rayonnement du cas (b) qui a la plus basse énergie (autour de 15,08 eV) et qui ne produit vraisemblablement que $C_6F_3D_3^+$.

Il peut donc être utile de sélectionner les raies d'excitation pour les expériences de coïncidences des photoélectrons et des photons de fluorescence avec les photoions.

I.1.2. Les détecteurs

a) Détection des photoions et des photoélectrons :

Les ions créés par photoionisation au centre de l'enceinte de réaction sont accélérés vers une plaque située à 15 mm et munie d'un trou grillagé de 20 mm de diamètre. Les ions parcourent ensuite une distance de 30 mm sans champ avant de franchir une deuxième plaque identique à la première et portée au même potentiel. Les ions sont alors fortement accélérés vers le détecteur d'ions composé de deux galettes de microcanaux (RTC, G25-25) montées en cascade. Ce dispositif, qui comporte une région sans champ deux fois plus longue que la région d'accélération a pour intérêt d'éliminer au premier ordre la dispersion des temps de vol des ions formés à différents endroits au voisinage du centre de l'enceinte de réaction [11].

Les photoélectrons sont accélérés dans le sens inverse de celui des ions vers une plaque située à 15 mm du centre de l'enceinte et percée d'un trou de 4 mm de diamètre. Après avoir franchi ce trou les électrons sont détectés par le channeltron.

On détecte ainsi des photoélectrons de toutes énergies et nous verrons que l'efficacité de détection dépend de l'énergie cinétique des photoélectrons.

b) Détection de la fluorescence :

Deux dispositifs différents sont utilisés pour les mesures de coïncidences suivant la région spectrale de l'émission de fluorescence qu'on veut détecter.

Le premier dispositif permet une observation directe de la fluorescence. Un photomultiplicateur EMI 9635 QB est placé derrière une fenêtre en quartz. La photocathode qui a un diamètre de 51 mm est située à 50 mm du centre de l'enceinte. Ce photomultiplicateur ne nécessite aucun refroidissement car il a un très faible bruit de fond à la température ambiante (Typiquement 40 cp/s). En contrepartie la réponse spectrale de ce photomultiplicateur décroît fortement pour des longueurs d'onde supérieures à 6000 Å. Le facteur de détection des photons $f_{h\nu}$ dépend des conditions expérimentales et est voisin de $1,6 \times 10^{-2}$ pour l'émission $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ de N_2^+ à 3914 Å.

Le deuxième dispositif est constitué de deux lentilles identiques plan convexe en fluorine et focalise une partie de la fluorescence sur la photocathode d'un photomultiplicateur Hamamatsu R 943 refroidi. Les caractéristiques de ce système ont été choisies de telle sorte que les aberrations géométriques et chromatiques soient minimum entre 2500 Å et 8000 Å et qu'un point source déplacé de 5 mm transversalement par rapport à l'axe optique ait son image sur la photocathode dont les dimensions sont 10 mm x 10 mm. Les lentilles en fluorine ont un diamètre de 58 mm et une focale de 64 mm à 2500 Å. Le centre de l'enceinte de réaction est situé au foyer de la première lentille. Ce dispositif a pour avantage de pouvoir détecter avec une efficacité qui varie peu avec la longueur d'onde des émissions de fluorescence entre 1600 et 8000 Å. En contrepartie le facteur de détection $f_{h\nu}$ mesuré à 3914 Å est environ dix fois plus faible que pour le dispositif précédent. De plus les durées de vie les plus longues (> 1 µs) ne peuvent pas être mesurées avec une bonne précision avec ce dispositif car la fluorescence des ions qui s'éloignent de plus de 5 mm du centre de l'enceinte n'est plus focalisée sur la photocathode avec la même efficacité.

Dans les deux dispositifs on peut utiliser des filtres optiques pour isoler tel ou tel domaine spectral d'émission. Ceci est particulièrement utile lorsqu'on veut séparer les émissions issues de différents états électroniques d'un cation.

Un troisième dispositif composé d'un monochromateur est utilisé pour analyser à faible résolution l'émission de fluorescence des espèces neutres et ioniques produites par photoexcitation. Ce dernier dispositif est décrit dans l'article du chapitre V.

I.1.3. Les échantillons gazeux

Le gaz est introduit dans l'enceinte de réaction à travers une aiguille hypodermique de 0,1 mm de diamètre intérieur et dont l'extrémité est à environ 5 mm du centre de l'enceinte. Afin d'étudier la fluorescence des ions moléculaires isolés on doit s'assurer que les collisions n'interviennent pas pendant la durée de la fluorescence. La pression résiduelle de l'enceinte est inférieure à 10^{-6} Torr. Pendant l'expérience le débit de gaz et le pompage sont continus et la pression dans l'enceinte est d'environ $3x10^{-6}$ Torr. Dans ces conditions la pression du gaz dans la région de photoionisation a été estimée à 10^{-4} Torr.

I.1.4. Système de mesure des coïncidences

Le système de mesure des coïncidences est schématisé sur la figure 6.

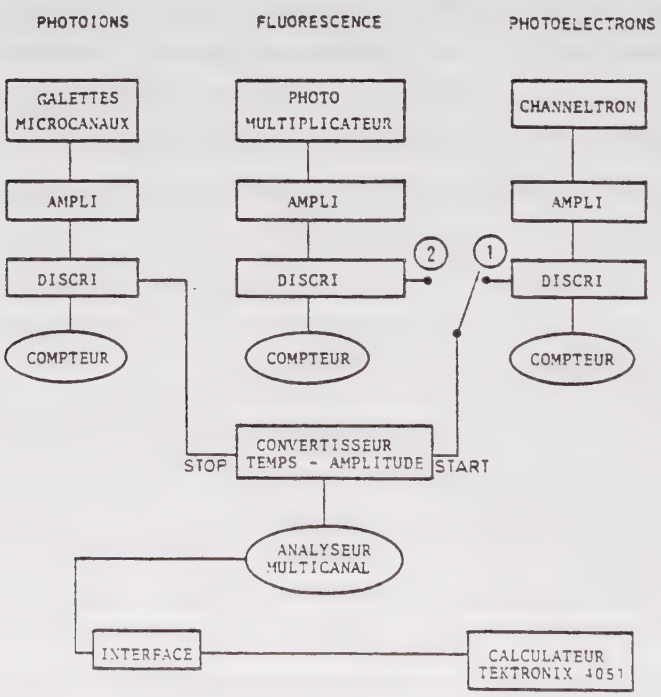


Figure II.6 : Schéma du système de mesure des coïncidences photoion-photoélectron (1) et photoion-photon de fluorescence (2)

I.2. Procédures expérimentales

I.2.1. Temps de vol des photoions par coïncidences photoion-photoélectron

Le système de la figure 6 en position (1) permet d'analyser la masse des cations produits par photoionisation par la mesure de leur temps de vol obtenu par coïncidences photoion-photoélectron (voir par exemple la figure 5).

Le temps de vol des électrons est négligeable devant celui des cations, de telle sorte que le temps qui sépare la détection d'un électron et la détection du cation correspondant est égal au temps de vol de ce dernier. Avec le dispositif de la figure 2 le temps de vol du cation est une fonction linéaire de la racine carré de sa masse. Le spectre de temps de vol est donc étalonné en fonction de la masse des cations à l'aide de la loi précédente en utilisant comme points de repères le temps de vol de N_2^+ et le temps de vol du cation parent étudié. On identifie ainsi la masse des fragments correspondant aux différents pics du spectre de coïncidences photoion-photoélectron. Le pouvoir de résolution en masse ainsi obtenu est environ 50 pour un champ électrique d'accélération de 100 V/cm.

Les figures 7a et 7b montrent respectivement la variation du facteur de détection des ions f_I en fonction de la masse des ions et la variation du facteur de détection des électrons f_{e^-} en fonction de l'énergie cinétique des électrons. Ces variations ont été mesurées pour deux valeurs du champ électrique d'accélération ; champ faible 110 V/cm et champ fort 670 V/cm. Ces mesures ont été faites par la méthode suivante. Si on suppose qu'on photoionise N_p molécules pour former des ions qui ont tous la même masse et des électrons qui ont tous la même énergie, le nombre de coïncidences N_c obtenues par coïncidence photoion-photoélectron est égal à :

$$N_c = N_p \times f_I \times f_{e^-} \qquad (1)$$

Cette relation est équivalente à :

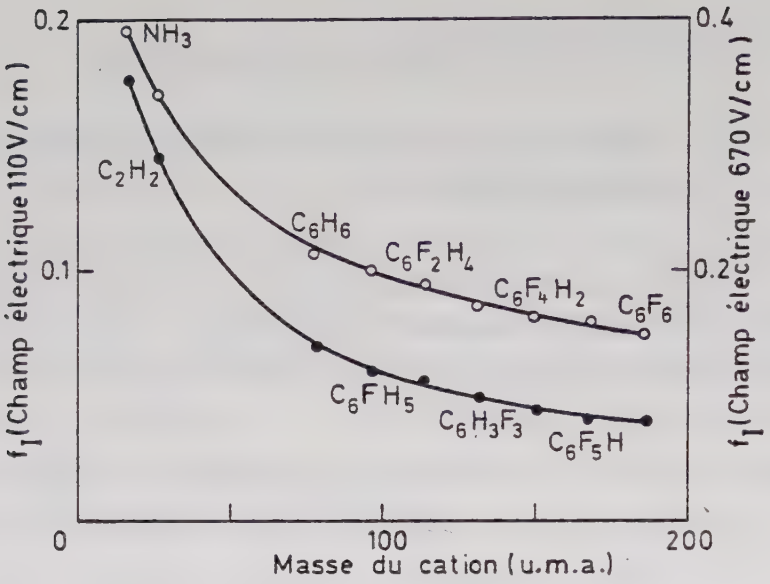


Figure II.7a : Variation du facteur de détection des ions f_I en fonction de la masse des ions.

- • Champ électrique 110 V/cm
- o Champ électrique 670 V/cm

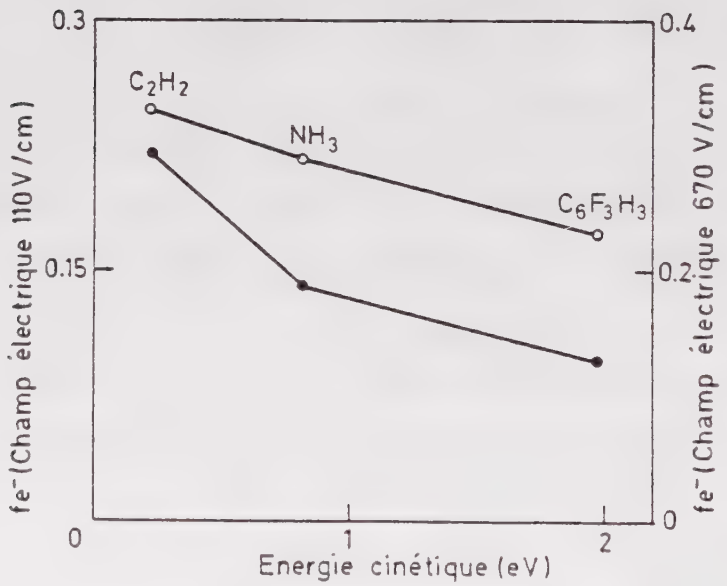


Figure II.7b : Variation du facteur de détection des électrons f_{e^-} en fonction de l'énergie cinétique des électrons.

- • Champ électrique 110 V/cm
- o Champ électrique 670 V/cm

$$N_c = N_I \times f_{e^-} \qquad (2)$$

ou

$$N_c = N_{e^-} \times f_I \qquad (3)$$

N_I et N_{e^-} sont les nombres d'ions et d'électrons détectés. La relation (1) est valable si la région où sont formés les ions détectés coïncide avec celle où sont formés les électrons détectés. La relation (2) est valable si la région où sont formés les ions détectés est incluse dans celle où sont formés les électrons détectés et la relation (3) est valable si la région où sont formés les ions détectés inclut celle où sont formés les électrons détectés. Avec le dispositif expérimental de la figure 2, on s'attend à ce que la condition de validité de la relation (3) soit respectée compte tenu de la grande ouverture du dispositif d'extraction des ions comparée à celle de l'extraction des électrons. Les conditions des relations (1) et (2) ne sont certainement respectées que de façon approchée. Les résultats de la figure 7a ont été obtenus en photoionisant successivement les différents gaz indiqués à l'aide de la raie ArI (11,62 eV) dont l'énergie est assez faible pour éviter la dissociation des ions parents. Le facteur f_I est déterminé, après comptage de N_c et N_{e^-}, à l'aide de la relation (3). On constate que pour les faibles masses, f_I augmente fortement. Nous verrons que pour les ions "intermédiaires" tels que $Cl\text{-}C{\equiv}C\text{-}H^+$ (voir chapitre IV), nous devrons à l'aide des courbes de la figure 7a, faire une correction du rendement quantique de fluorescence pour tenir compte des différentes valeurs de f_I pour les ions parents et les ions fragments.

Les courbes de la figure 7b ont été obtenues par photoionisation des différents gaz à l'aide de la raie ArI (11,62 eV) et en supposant que tous les électrons ont la même énergie, correspondant à l'ion formé dans son état de plus basse énergie. On constate que f_{e^-} augmente lorsque l'énergie de l'électron décroît.

Le fait que f_I (Masse) et f_{e^-} (énergie cinétique) ne sont pas des constantes indique que, dans le cas général, les spectres de coïncidences photoion-photoélectron (voir Fig. 5) ne permettent pas de déterminer de façon quantitative les intensités de formation des différents ions fragments.

I.2.2. Coïncidences photoion-photon de fluorescence

On détecte les coïncidences photoion-photon de fluorescence (PIFCO) à l'aide du dispositif de la figure 6 en position (2).

I.2.2.1. Mesure de la durée de vie

La figure 8 montre la décroissance en fonction du temps de la fluorescence de l'état $\tilde{B}$ du cation 1,3,5 $C_6F_3D_3^+$ obtenue par PIFCO.

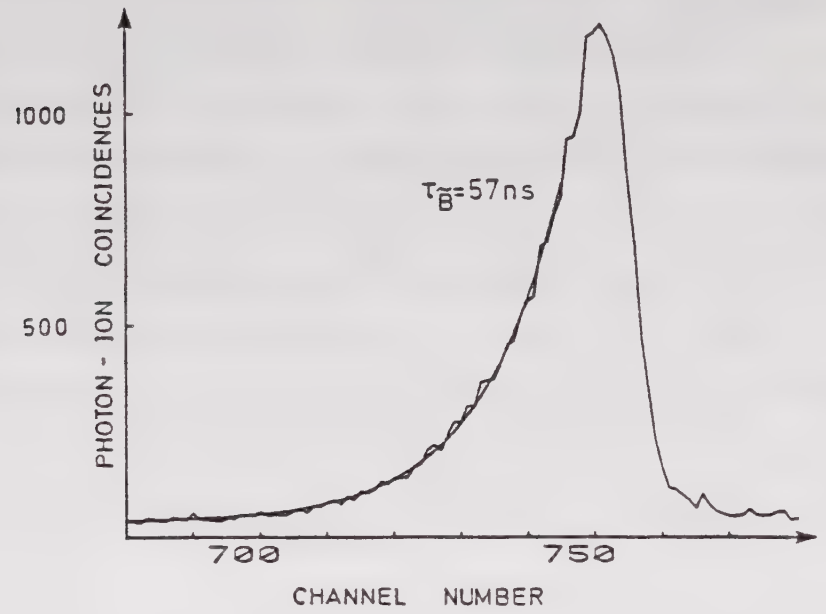


Figure II.8 : Excitation HeI : courbe de coïncidences photoion-photon de fluorescence pour la décroissance de l'émission de l'état $\tilde{B}$ du cation 1,3,5 $C_6F_3D_3^+$ (5 ns/canal) $f_{h\upsilon} = 1{,}75 \times 10^{-2}$.
Temps d'accumulation : 8000 s
Taux de comptage : 5300 ions/s
200 photons/s
2,6 coïncidences/s

Le signal de coïncidences a un temps de montée d'environ 20 ns qui est dû principalement à la dispersion du temps de vol des ions causée par la distribution non uniforme des vitesses des molécules dans le jet gazeux. En

effet si la distribution des vitesses est maxwellienne avec une largeur à 1/e des temps de vol correspondants de 2Θ, la convolution de cette distribution avec une fonction exponentiellement décroissante du temps $e^{-t/\tau}$ conduit à la fonction suivante :

$$f(t) = \frac{e^{\frac{\Theta^2}{4\tau}}}{2} \; e^{-\frac{t}{\tau}} \left(1-\mathrm{Erf}\ (\frac{\Theta}{2\tau} - \frac{t}{\Theta}) \right) \qquad (4)$$

La fonction erreur est définie et tabulée dans réf. [5].

Le temps de montée de cette courbe est approximativement Θ. La partie haute de cette courbe décroît de façon non exponentielle. Mais la partie basse de la courbe ($t \gtrsim 1{,}5\Theta$) décroît de façon exponentielle et avec la même constante τ que la vraie courbe de décroissance de la fluorescence. On peut donc, sans traitement de déconvolution obtenir la vraie durée de vie τ en calculant la constante de décroissance de la partie basse de la courbe expérimentale.

La durée de vie τ est mesurée, après soustraction du fond de fausses coïncidences, à l'aide du test de moindres carrés [6] effectué sur la transformée logarithmique de la courbe expérimentale de décroissance de la fluorescence.

L'étalonnage en unité de temps de l'ensemble de détection (convertisseur temps-amplitude et analyseur multicanal) est réalisé avec une précision d'environ 10^{-4} à l'aide d'un oscillateur à quartz Tektronix T.M. 503 et de la méthode de la réf. [7].

La constante de temps Θ, égale au temps de montée du signal de fluorescence, est la limite inférieure des durées de vie qu'on peut mesurer avec ce dispositif. Comme Θ est inversement proportionnel au champ électrique accélérateur, on augmente ce champ électrique à environ 100 V/cm pour mesurer les durées de vie les plus courtes ($\Theta \simeq 20$ ns). On peut alors utiliser l'un ou l'autre des deux dispositifs d'observation de la fluorescence. Pour mesurer les durées de vie plus longues on doit observer la fluorescence des ions pendant leur déplacement vers la première grille de collection des cations.

Le système d'observation directe de la fluorescence est, dans ce cas, plus approprié que le système avec les lentilles qui limitent le champ d'observation. En diminuant le champ d'accélération à environ 13 V/cm on peut observer la fluorescence pendant environ 4 µs. Dans ce cas l'incertitude sur les durées de vie longues (< 4 µs) (environ 10%) est due principalement à l'incertitude sur l'évaluation du fond de fausses coïncidences.

Lorsque la décroissance de la fluorescence n'est pas exponentielle on utilise une méthode, pour mesurer les durées de vie, qui est exposée dans l'article du chapitre IV.

I.2.2.2. Mesure du rendement quantique de fluorescence

a) Mesure de l'efficacité de fluorescence et du rendement quantique de fluorescence

Nous avons défini précédemment l'efficacité de fluorescence η_F d'un cation produit par photoionisation. On déduit η_F de la relation suivante :

$$N_c = N_p \times f_I \times f_{h\nu} \times \eta_F \qquad (5)$$

ou

$$N_c = N_I \times f_{h\nu}\, \eta_F \qquad (6)$$

N_c est le nombre de coïncidences photoion-photon de fluorescence déterminé par intégration sur tous les canaux de la courbe de coïncidences de la figure 8.

N_p est le nombre de cations produits par photoionisation et N_I est le nombre d'ions détectés. f_I et $f_{h\nu}$ sont respectivement les facteurs de détection des ions et des photons de fluorescence.

N_c, N_p et N_I sont déterminés pour un même temps de comptage.

Lorsque l'émission de fluorescence du cation a lieu à partir d'un seul état électronique (j) de l'ion, le rendement quantique de fluorescence $\phi_F(j)$ du cation dans l'état j est égal à l'efficacité de fluorescence η_F divisée par la proportion des cations produits dans l'état j. Cette proportion est égale au rapport de branchement f_j de l'état électronique j :

$$\phi_F(j) = \frac{\eta_F}{f_j} \qquad (7)$$

On détermine donc η_F à partir de la relation (6) après comptage de N_c et de N_I et après détermination du facteur $f_{h\nu}$. Le temps de comptage et les taux de comptage caractéristiques sont indiqués dans la légende de la figure 8.

Après détermination du rapport de branchement, on déduit, de la relation (7), la valeur du rendement quantique de fluorescence $Q_F(j)$.

b) Détermination du facteur de détection des photons $f_{h\nu}$

Le facteur de détection des photons $f_{h\nu}$ peut s'exprimer comme le produit de deux facteurs $f_{h\nu} = A\, f_{PM}$. Le facteur A est lui-même le produit du facteur géométrique de collection des photons et du facteur de détection du système électronique de comptage. Le facteur f_{PM} représente l'efficacité de la réponse du photomultiplicateur pour la détection des photons dont la répartition spectrale est celle de l'émission du cation étudié. Si on néglige la chromaticité du système optique de collection des photons (fenêtre en quartz ou lentilles en fluorine) le facteur A est le même pour tous les cations étudiés dans des conditions expérimentales identiques. Au contraire le facteur f_{PM}, qui dépend du spectre d'émission, varie d'un cation à l'autre.

On mesure la constante A avant et après chaque expérience en remplaçant le gaz à étudier par l'azote. En effet on sait que l'émission $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ de N_2^+ a un rendement quantique égal à 1 ± 1 et que le rapport de branchement de l'état $\tilde{B}$ des cations N_2^+ produits par excitation HeI est égal à $8 \times 10^{-2} \pm 8$. De l'expérience de coïncidences avec N_2^+ on peut donc déduire le facteur $f_{h\nu}$. Ce facteur est égal à A si par définition on admet que le facteur f_{PM} d'une émission quelconque est normalisé à celui de l'émission $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ de N_2^+.

Le facteur f_{PM} est calculé en faisant l'intégrale point par point, sur toutes les longueurs d'onde, du produit de l'intensité d'émission du cation considéré et de l'efficacité quantique de la photocathode du photomultiplicateur. Ce facteur f_{PM} est normalisé à l'unité pour l'émission $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ de N_2^+. Chaque spectre d'émission est normalisé pour représenter toujours la même intensité intégrée sur tout le spectre. Les spectres d'émission des cations formés par photoionisation ne sont pas connus car de manière générale la for-

mation des états excités des ions par photoionisation est une excitation beaucoup moins intense que d'autres sources d'excitation (impact électronique, ionisation Penning, échange de charge, etc...) qui permettent d'obtenir les spectres d'émission des cations. Pour le calcul de f_{PM} on utilisera donc les spectres d'émission des cations obtenus par d'autres sources d'excitation (en particulier par bombardement électronique à ≃ 30 eV) en supposant que la région spectrale d'émission varie peu suivant la source d'excitation.

En général, la variation spectrale de l'efficacité quantique de la photocathode du photomultiplicateur est donnée par le constructeur. Il peut cependant exister des différences entre la courbe du constructeur et la courbe réelle. C'est pourquoi nous avons mesuré cette courbe pour les photomultiplicateurs que nous avons utilisés. Pour cela nous avons d'abord mesuré la sensibilité (A/W) en comparant la réponse spectrale du photomultiplicateur à celle d'une thermopile calibrée (Kip and Zonen CA1 702358) éclairés par une lampe à xénon monochromatisée.

La réponse spectrale du photomultiplicateur est ainsi mesurée dans la région 2600-8000 Å. On détermine ensuite la variation spectrale de l'efficacité quantique de la photocathode du photomultiplicateur en multipliant point par point la courbe de sensibilité par l'énergie des photons détectés. La figure 9 montre l'efficacité quantique du P.M. EMI 9635 QB mesurée et comparée à celle donnée par le constructeur. Les deux courbes de la figure 9 sont normalisées par leur maximum.

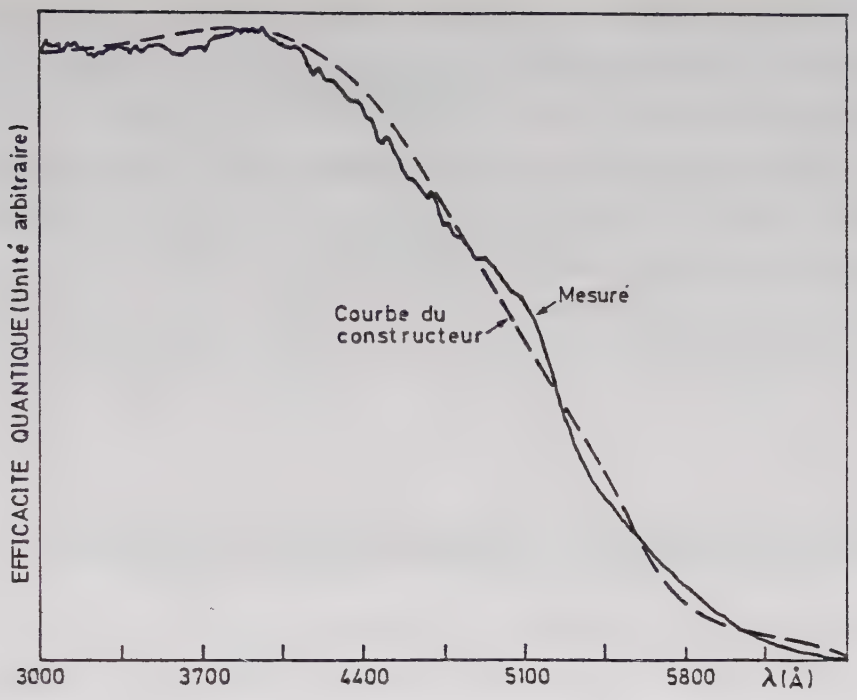


Figure II.9 : Variation spectrale de l'efficacité quantique de la photocathode du photomultiplicateur EMI 9635 QB.

c) Détermination du rapport de branchement

La détermination du rapport de branchement f_j se fait à partir du spectre photoélectronique (SPE) (voir figure II.1) : f_j est égal au rapport entre la surface de la bande de l'état électronique j et la surface totale du SPE. Les SPE enregistrés dans les mêmes conditions de photoexcitation que nos expériences (HeI ou NeI) nous ont été communiqués par John MAIER de l'Université de Bâle. Nous avons corrigé ces spectres par soustraction d'un fond linéaire dû aux électrons parasites et par division du signal par l'énergie des électrons. Cette dernière correction tient compte de la diminution de l'efficacité de détection des photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique [8]. Cette correction est une approximation [8] qui peut introduire une erreur importante lorsque les ions sont produits en grand nombre dans des états dont le potentiel d'ionisation est voisin de l'énergie d'excitation.

Pour que la mesure de f_j ne soit pas perturbée par l'anisotropie des SPE, on doit utiliser des SPE enregistrés à l'angle magique (54° 44'). Si l'anisotropie est faible on peut également utiliser les SPE à 90°.

Les différentes corrections de la mesure du rapport de branchement f_j font que l'incertitude sur f_j est la source principale d'incertitude sur le rendement quantique. Dans le cas des cations fluorobenzènes les incertitudes sur f_j varient entre 10% et 45% (voir chapitre III). Les plus élevées sont dues à un recouvrement de différentes bandes électroniques dans le SPE.

II. COINCIDENCES PHOTOELECTRON DE SEUIL-PHOTON DE FLUORESCENCE

Le but de cette expérience est de mesurer les durées de vie et les rendements quantiques de fluorescence des ions moléculaires sélectionnés dans des états vibroniques excités.

Le principe de la mesure est de sélectionner l'énergie des états excités des ions moléculaires, par la détection des électrons de seuil (Energie cinétique $E_{e^-} \simeq 0$) produits par photoionisation des molécules à longueur d'onde variable. Dans ce cas le niveau sélectionné est celui qui a la même énergie d'excitation que l'énergie du photon incident (Figure 10). L'expérience consiste, pour chaque valeur de la longueur d'onde d'excitation, à compter le nombre d'électrons de seuil et le nombre de photons de fluorescence détectés et à enregistrer en fonction du retard, les coïncidences retardées entre les électrons de seuil et les photons de fluorescence.

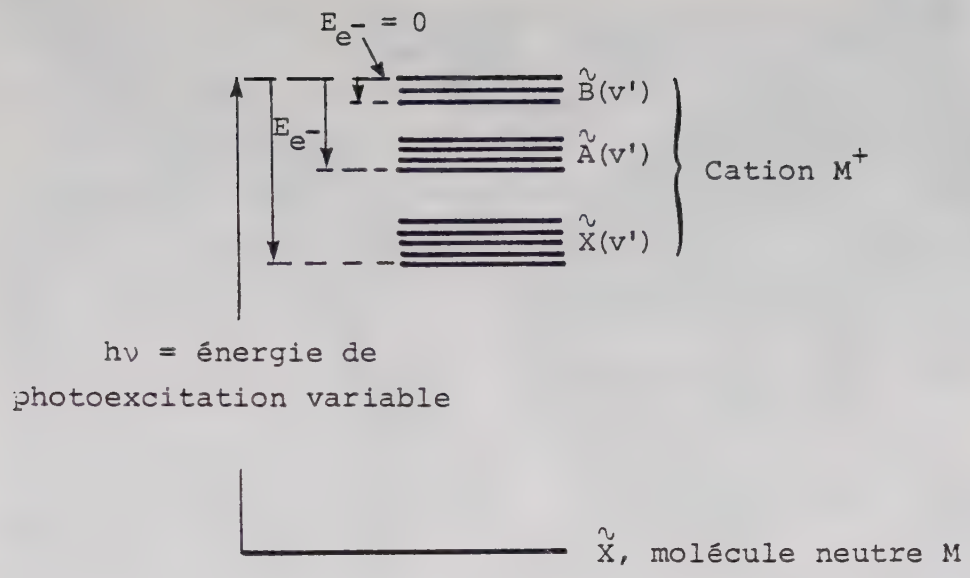


Figure II.10 : Schéma des états excités des cations produits par la méthode TPEFCO

II.1. Description du dispositif expérimental

Le montage expérimental pour les coïncidences photoélectron de seuil-photon de fluorescence (Threshold Photo Electron - Fluorescence photon Coïncidences : TPEFCO) est indiqué sur la figure 11.

Les caractéristiques du rayonnement synchrotron de l'Anneau de Collisions d'Orsay (ACO) sont rassemblées dans la référence 9. Le rayonnement synchrotron a un spectre continu de l'infrarouge aux rayons X et est pulsé avec une fréquence de 13,6 MHz (période 73,4 ns) et une largeur d'impulsion d'environ 1 ns.

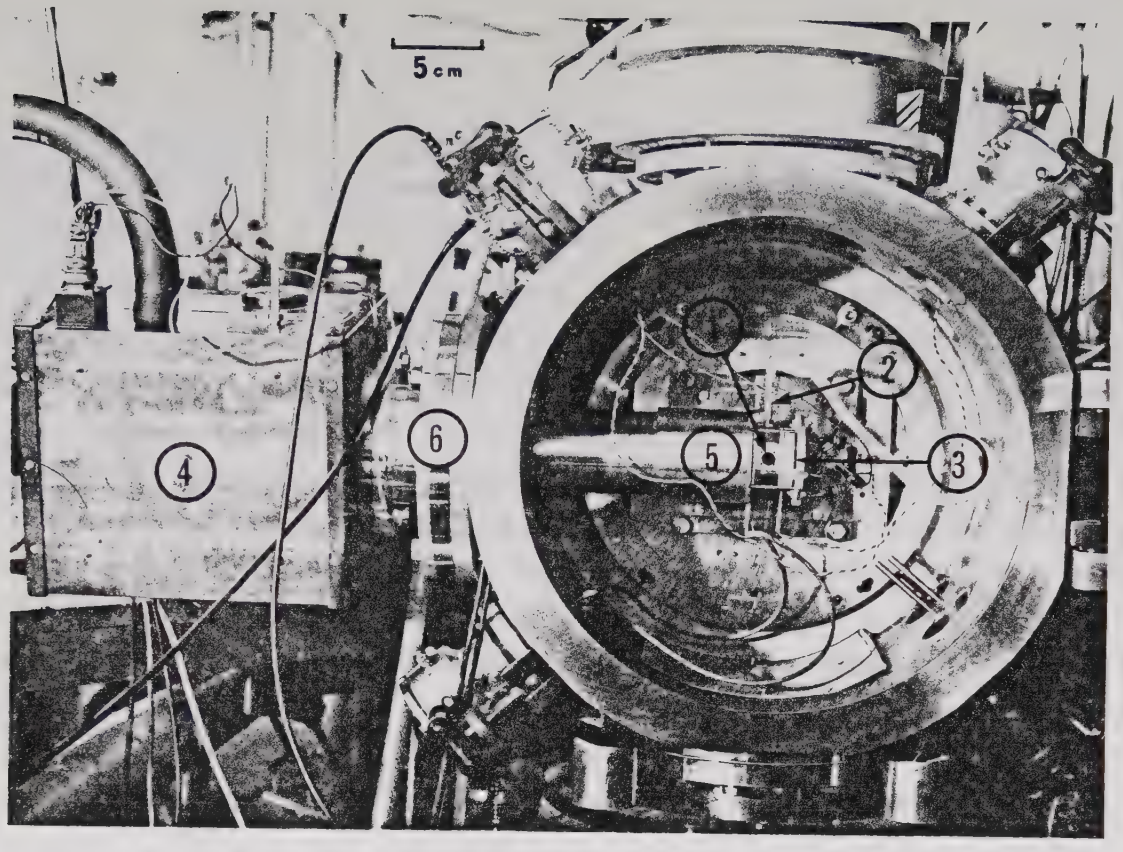
Le rayonnement synchrotron est monochromatisé à l'aide d'un monochromateur MC Pherson 225 de 1 mètre à incidence normale et équipé d'un réseau holographique platiné de 2400 traits/mm. Le rayonnement est ensuite focalisé au centre du montage de la fig. 11 à l'aide d'un miroir torique.

Avec ce dispositif on obtient un rayonnement monochromatisé entre 400 Å et 1400 Å avec un maximum d'intensité à environ 600 Å et une décroissance très rapide de l'intensité vers les courtes longueurs d'onde. Toutes les expériences ont été réalisées avec des fentes d'entrée et de sortie du monochromateur de 500 µm. Dans ces conditions on obtient une résolution de la longueur d'onde d'excitation de 2 Å (≃ 28 meV à 950 Å). On mesure l'intensité relative de la lumière d'excitation à l'aide d'un photomultiplicateur RTC 150 AVP qui détecte la fluorescence (≃ 4000 Å) du salicylate de sodium déposé sur une fenêtre et soumis au rayonnement U.V. d'excitation.

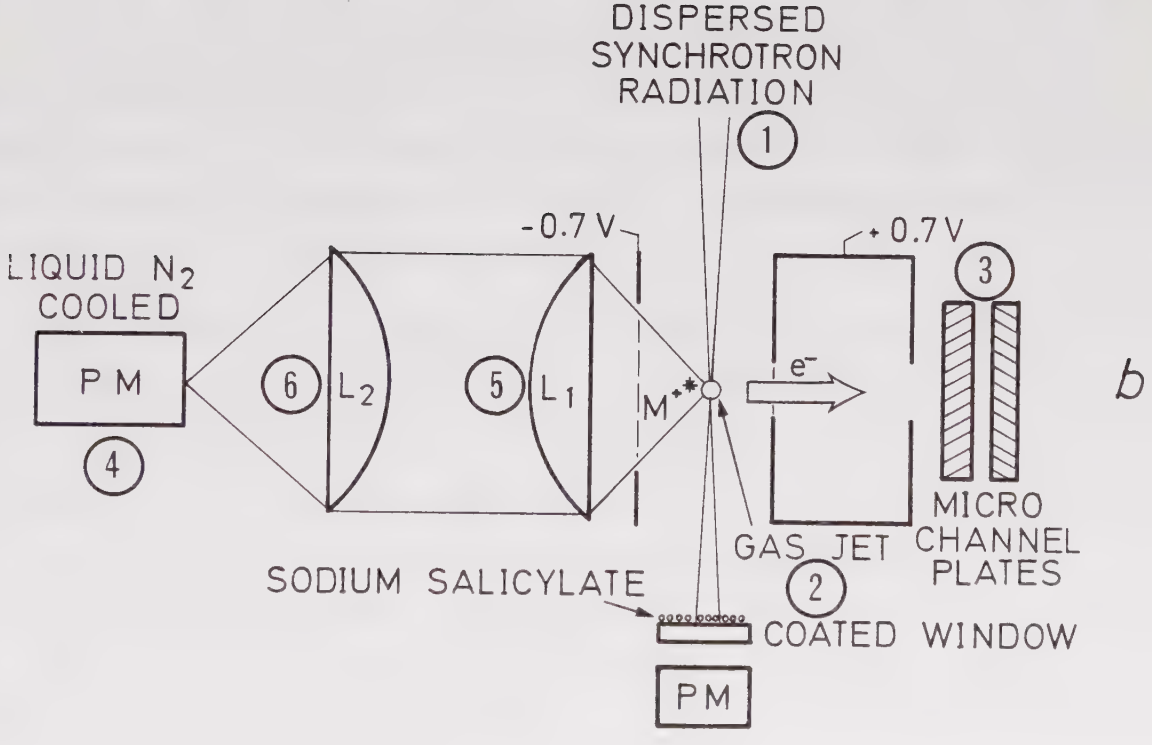
L'introduction de gaz est réalisée de la même manière que dans le montage expérimental précédent (PIFCO) à travers une aiguille hypodermique dont la sortie se trouve à environ 1 cm du centre de la zone de photoionisation. Le débit de gaz et le pompage de l'enceinte à vide sont permanents. La pression dans l'enceinte à vide est environ 5×10^{-5} Torr. On peut estimer (comme pour le montage PIFCO) que la pression dans la zone d'ionisation est environ 10^{-3} Torr.

Le spectromètre de photoélectrons à temps de vol construit au laboratoire a les mêmes caractéristiques que celui de BAER et al [10]. Les molécules sont photoionisées au centre d'une région où règne un champ électrique constant de 1,4 V/cm. Les électrons sont accélérés vers une grille située à 5 mm du centre d'ionisation. Les photoélectrons pénètrent alors à travers un trou de 4 mm de diamètre dans une région sans champ électrique de 1 cm de long. Ils sortent de cette région par un trou de 4 mm et sont ensuite accélérés très fortement vers le détecteur d'électrons. Le détecteur d'électrons est constitué de deux galettes de microcanaux (RTC, G25-25) montées en cascade.

La mesure de l'énergie cinétique initiale E_{e^-} des photoélectrons après photoionisation se fait par la mesure de leur temps de vol entre l'endroit de formation et le détecteur. Les trous de 4 mm ne laissent passer que les électrons qui ont une faible composante transversale de leur vitesse initiale. (La composante transversale de la vitesse est celle qui est perpendiculaire à la direction d'accélération). Cette discrimination angulaire est nécessaire pour qu'il y ait une relation univoque entre le temps de vol des électrons et leur énergie cinétique. Ceci a pour effet de discriminer principalement les photoélectrons énergétiques dont la vitesse n'est



a



b

FIGURE II-11 : MONTAGE EXPERIMENTAL DES COINCIDENCES PHOTOELECTRON DE SEUIL-PHOTON DE FLUORESCENCE

a) VUE DE FACE

b) VUE DE DESSUS

pas dans la direction d'accélération. Au contraire les électrons peu énergétiques (leur vitesse transversale est faible) sont collectés quelle que soit la direction de leur vitesse initiale.

Le temps de vol mesuré des électrons est égal à l'intervalle de temps entre l'impulsion d'excitation et l'impulsion délivrée par le détecteur d'électrons. Les électrons les plus énergétiques ont le temps de vol le plus court et les électrons de seuil ($E_{e^-} \simeq 0$) ont le temps de vol le plus long. Les paramètres expérimentaux sont choisis pour que le temps de vol des électrons de seuil soit plus court que le temps entre deux impulsions d'excitation (73,4 ns) afin d'éviter que les électrons les plus rapides formés par une impulsion d'excitation ne soient détectés au même instant que les électrons de seuil formés par l'impulsion précédente. Comme pour la mesure du temps de vol des photoions dans l'expérience précédente (PIFCO), la longueur de la zone sans accélération est le double de celle de la zone d'accélération (5 mm) des photoélectrons. Ce dispositif a pour avantage d'éliminer en premier ordre la dispersion du temps de vol suivant l'endroit de formation des photoélectrons [11].

Les photoions produits ont une masse beaucoup plus grande que les photoélectrons et se déplacent beaucoup moins vite dans la région d'accélération. On peut donc considérer que le déplacement des photoions est négligeable pendant les temps caractéristiques de la relaxation de leurs états radiatifs (< 1 µs).

La fluorescence est observée dans le sens opposé à celui de l'accélération des électrons et à travers une ouverture circulaire de 15 mm de diamètre recouverte par une grille dont la transmission optique est environ 80%. Le dispositif de collection de la fluorescence est composé d'un condenseur optique qui comprend deux lentilles. La région d'ionisation est au foyer de la première (L_1) et la deuxième (L_2) focalise la lumière sur la photocathode du photomultiplicateur. La distance entre L_1 et L_2 est environ 25 cm. Nous avons utilisé pour L_1 soit une lentille asphérique en verre (diamètre 52 mm, focale 21,9 mm), soit une lentille en suprasil (diamètre 50 mm, focale 50 mm). La première qui a une très grande ouverture est utilisée lorsque la fluorescence a un spectre compris entre 3900-8000 Å. Pour les émissions de longueur d'onde inférieure à 3900 Å on utilise la lentille en suprasil.

L_2 est une lentille en fluorine de 58 mm de diamètre avec une focale de 83 mm. Deux types de photomultiplicateurs sont utilisés pour détecter la fluorescence : un photomultiplicateur EMI 9635 QB qui a une grande photocathode, mais dont l'efficacité de détection dépend fortement de la longueur d'onde (voir la correction correspondante dans le paragraphe précédent) et un photomultiplicateur Hamamatsu R943 qui a une petite photocathode ($\simeq$ 1 cm^2) et dont l'efficacité de détection varie peu entre 3000 Å et 7000 Å.

II.2. Procédures expérimentales

La procédure expérimentale comprend les trois parties suivantes :

1°) Mesure du spectre de temps de vol des photoélectrons :

Les spectres de temps de vol des photoélectrons sont mesurés à l'aide du système de mesure de la figure 12 par coïncidences entre les photoélectrons et l'impulsion ACO. Les caractéristiques du spectromètre à temps de vol des photoélectrons sont tracées sur la figure 13. La conversion du temps de vol en énergie cinétique des photoélectrons (Fig. 13a) est obtenue par un étalonnage avec l'hélium dans la région d'énergie 0-1 eV et dans la région 1-4 eV par un étalonnage avec le gaz d'étude excité à différentes énergies au-dessus des potentiels d'ionisation de ce gaz qu'on suppose connus [12]. Cette courbe montre que lorsque l'énergie cinétique des photoélectrons augmente la résolution en énergie du spectromètre (variation du nombre de canaux par rapport à la variation de l'énergie) diminue fortement. La fonction de transmission (Fig. 13b) est également obtenue par un étalonnage avec l'hélium dans la région 0-1 eV [12] et a été calculée dans la région 1-4 eV suivant les relations de la référence 12. Cette courbe montre une décroissance très rapide de la transmission entre 0 et 0,25 eV.

2°) Mesure des spectres d'électrons de seuil et d'excitation de la fluorescence :

A l'aide du système de la figure 14 on enregistre les spectres d'électrons de seuil et d'excitation de la fluorescence. La variation de la longueur d'onde d'excitation et la lecture des 3 compteurs sont commandées par un cal-

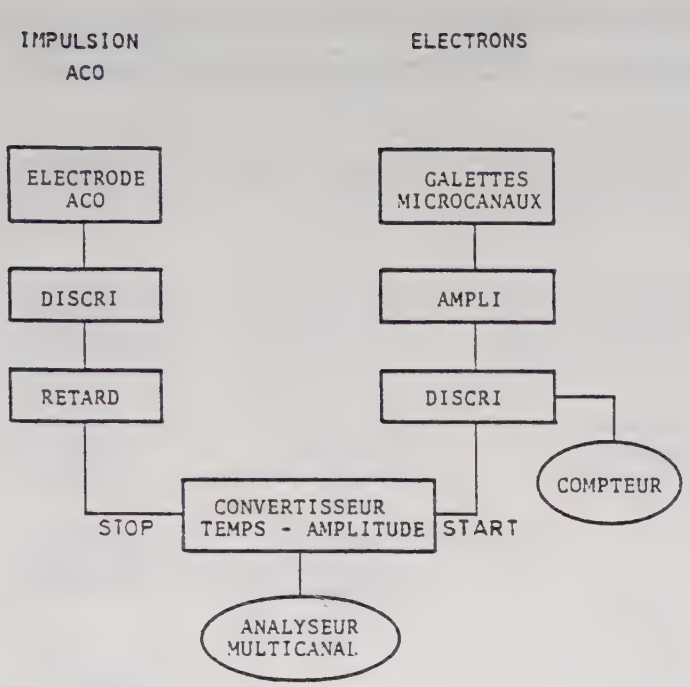


Figure II.12 : Schéma du système de mesure du spectre de temps de vol des photo-électrons

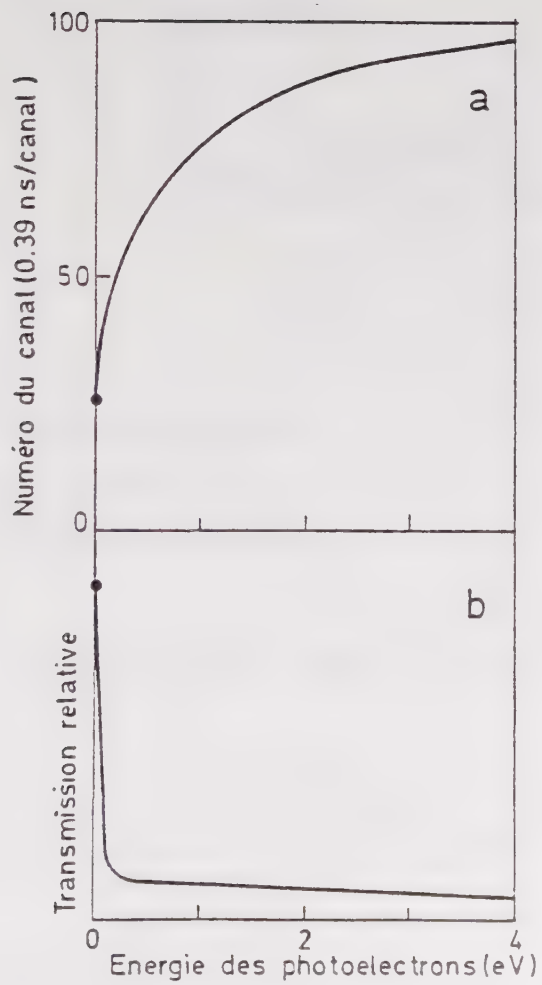


Figure II.13 :

(a) Temps de vol des photo-électrons en fonction de leur énergie cinétique

(b) Transmission du spectro-mètre à temps de vol en fonction de l'énergie cinétique des photoélec-trons

culateur Tektronic 4051. La méthode d'enregistrement et de correction des spectres est indiquée dans l'article n° 1 du chapitre III.

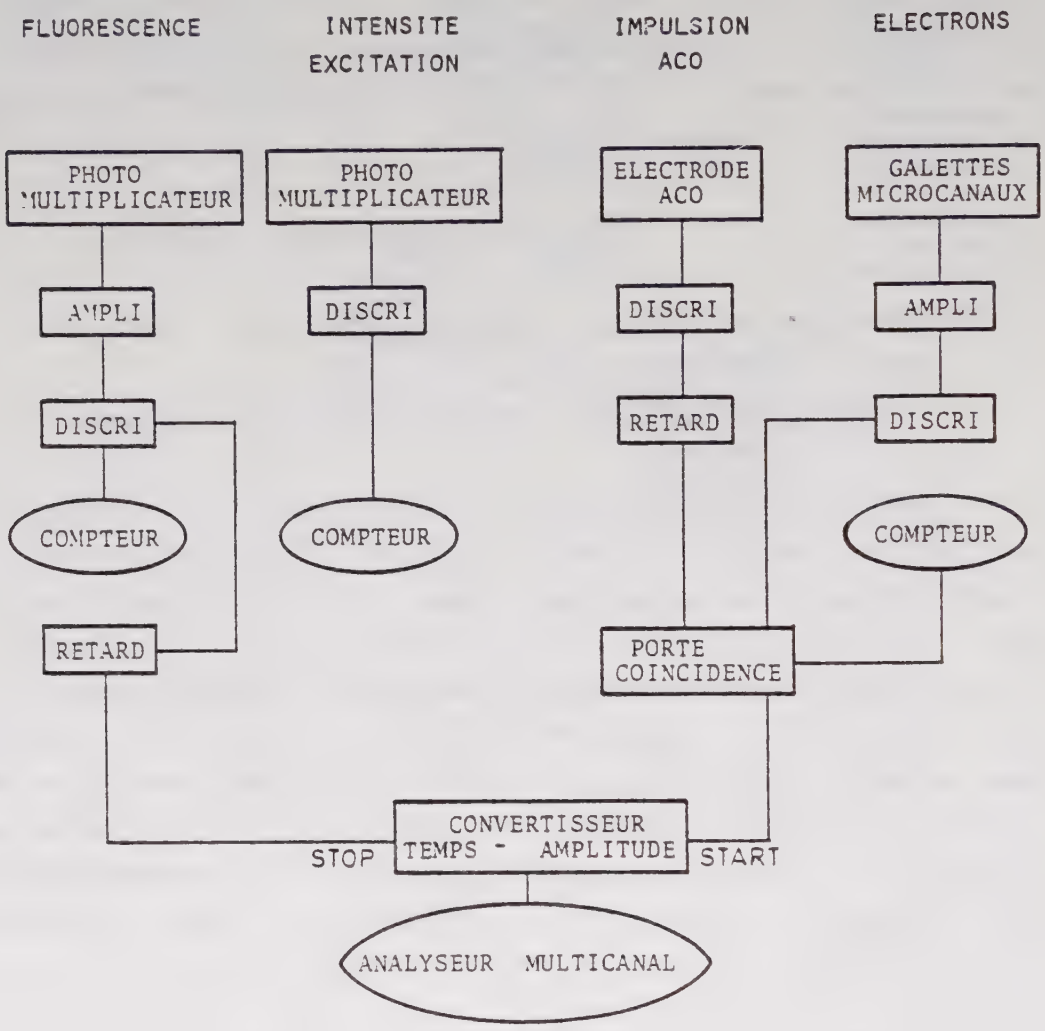


Figure II.14 : Schéma du système de mesure des coïncidences photoélectron de seuil-photon de fluorescence et d'enregistrement des spectres d'électrons de seuil et d'excitation de la fluorescence.

3°) Mesure des durées de vie et des rendements quantiques de fluorescence

Le système de mesure des coïncidences photoélectron de seuil-photon de fluorescence est indiqué sur la figure 14 et la méthode de mesure est

exposée dans l'article n° 1 du chapitre III. Cette méthode est semblable à la méthode PIFCO qui est exposée dans le paragraphe précédent. On peut donc se reporter à ce paragraphe pour ce qui concerne en particulier la détermination du facteur de collection des photons $f_{h\nu}$ et la détermination des durées de vie .

REFERENCES DU CHAPITRE II

/1/ J.H.D. ELAND, M. DEVORET et S. LEACH, Chem. Phys. Letters, 43, 97 (1976).

/2/ M. DEVORET, Thèse de 3ème Cycle, Orsay (1976).

/3/ G. DUJARDIN, S. LEACH et G. TAIEB, Chem. Phys. 46, 407 (1980).

/4/ J.H.D. ELAND, "Photoelectron spectroscopy", Butterworths, London (1974).

/5/ "Handbook of mathematical functions" Ed. M. Abramowitz et I.A. Stegun, Dover publications, New-York (1970).

/6/ W.T. EADIE, D. DRIJARD, F.E. JAMES, M. ROOS et B. SADOULET, Statistical methods in experimental physics (North-Holland, Amsterdam, 1971).

/7/ A.J. SMITH, F.H. READ et R.E. IMHOF, J. Phys. B, 8, 2869 (1975).

/8/ W. THIEL et A. SCHWEIG, Chem. Phys. Letters 16, 409 (1972).

/9/ DAGNEAU et al., Ann. de Phys., 9, 9 (1975).

/10/ T. BAER, P.M. GUYON, I. NENNER, A. TABCHE-FOUHAILLE, R. BOTTER, L.F.A. FERREIRA et T.R. GOVERS, J. Chem. Phys. 70, 1585 (1979).

/11/ W.C. WILEY et J.H. MACLAREN, Rev. Sci. Instrum., 26, 1150 (1955).

/12/ P. MORIN, I. NENNER, P.M. GUYON, O. DUTUIT et K. ITO, J. Chem. Phys. 77, 605 (1980).

CHAPITRE III

FLUORESCENCE ET TRANSITIONS ELECTRONIQUES NON RADIATIVES (TENR) DES CATIONS FLUOROBENZENES ET DIACETYLENES ; LE MODELE "STATISTIQUE" DES TENR INTRAMOLECULAIRES (NON DISSOCIATIVES) DES ESPECES ISOLEES

I. INTRODUCTION

A l'aide des deux méthodes de coïncidences photoion-photon de fluorescence (PIFCO) et photoélectron de seuil-photon de fluorescence (TPEFCO) exposées au chapitre précédent nous avons mesuré les durées de vie et les rendements quantiques de fluorescence des états radiatifs des cations fluorobenzènes. Les résultats complémentaires obtenus par ces deux méthodes permettent de réaliser une étude approfondie des processus radiatifs et non radiatifs dans ces cations. A l'aide de la méthode PIFCO nous avons également étudié les cations diacétylènes.

Les cations fluorobenzènes et diacétylènes illustrent le cas des cations de grande taille (appelé également cas statistique) pour lesquels on observe expérimentalement une décroissance exponentielle de la fluorescence et des rendements quantiques de fluorescence inférieurs à l'unité pour des états électroniques radiatifs non dissociatifs.

Dans le modèle exposé dans ce chapitre, les rendements quantiques de fluorescence inférieurs à l'unité sont dus à des transitions électroniques non radiatives (TENR) intramoléculaires et irréversibles. Dans ce cas l'état radiatif initial du cation est couplé radiativement avec l'état électronique fondamental du cation (constante de vitesse k_r) et non radiativement avec le quasi continuum constitué des niveaux vibrationnels excités de l'état électronique fondamental (constante de vitesse k_{nr}). La relaxation électronique du cation comporte une compétition entre la transition radiative et la transition non radiative.
On remarquera que les sondes expérimentales liées à la fluorescence (durée de vie et rendement quantique) permettent de connaître la constante de vitesse non radiative k_{nr} aussi bien que la constante de vitesse radiative k_r.

Les lois générales des transitions électroniques non radiatives dans le cas statistique (règles de sélection, variation de k_{nr} en fonction de l'état électronique et de l'état vibrationnel initial) ont été l'objet de nombreuses études théoriques /20/35/. Malheureusement peu de ces modèles théoriques ont pu être confrontés avec l'expérience. Les études expérimentales, relativement peu nombreuses, ont été réalisées jusqu'à présent avec des molécules neutres /30/. La plus complète, tant du point de vue expérimental que théorique, est celle du benzène /20,21c/.

L'étude des cations fluorobenzènes illustre les avantages de l'étude des TENR des cations moléculaires par rapport à celle des molécules neutres : les méthodes expérimentales de coïncidences permettent de mesurer aussi bien les durées de vie que les rendements quantiques de fluorescence (dans le cas des neutres les rendements quantiques sont difficilement connus). L'état électronique radiatif $\tilde{B}$ des fluorobenzènes n'est couplé non radiativement que par conversion interne vers l'état électronique $\tilde{X}$ fondamental dégénéré ou vers les états $\tilde{A}$ et $\tilde{X}$ non dégénérés. Dans le cas des molécules neutres (comme C_6H_6) l'état radiatif singulet S_1 peut être couplé non radiativement par conversion interne vers l'état électronique fondamental S_0 et par transition intersystème vers l'état électronique triplet T_1. Le modèle des couplages vibroniques est donc plus simple dans le cas des cations. De plus les constantes moléculaires intervenant dans le calcul des couplages vibroniques sont mieux connues dans le cas des cations fluorobenzènes que dans le cas des molécules neutres où les constantes vibrationnelles de l'état triplet T_1 sont mal connues.

Dans la deuxième partie de ce chapitre on montre que les éléments de symétrie des cations fluorobenzènes rendent leur représentation relativement simple et qu'on possède actuellement de nombreuses données sur leur structure vibrationnelle. Cette "bonne connaissance" des cations fluorobenzènes constitue un des avantages de l'étude des TENR de ces espèces.

Dans la troisième partie on examine les caractéristiques des TENR des cations fluorobenzènes et le modèle théorique des TENR qu'on se propose de tester dans la suite de ce chapitre.

La quatrième partie est consacrée à l'étude de la loi de variation de la constante non radiative k_{nr} en fonction de l'écart d'énergie électronique E_o entre l'état $\tilde{B}$ et l'état $\tilde{A}$(ou $\tilde{X}$). On confronte les résultats obtenus par l'étude de 9 cations fluorobenzènes à l'aide de la méthode PIFCO et la loi de "l'écart d'énergie" déduite du modèle théorique précédent.

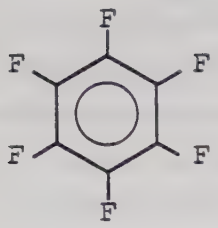
Dans la cinquième partie on étudie la variation de k_{nr} en fonction de l'énergie vibrationnelle et du mode de vibration excité dans l'état électronique initial $\tilde{B}$ des cations 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ et $C_6F_6^+$. Le premier article est consacré à l'étude expérimentale de la formation par photoionisation directe et indirecte des états vibroniques de ces cations et à l'étude des durées de vie et des rendements quantiques de fluorescence des niveaux vibrationnels $\tilde{B}(v')$ par la méthode TPEFCO. Dans le deuxième article on expose la méthode de calcul NION (non integral occupation number) des constantes non radiatives $k_{nr}(v')$ et on compare pour $C_6F_6^+$ ces valeurs calculées avec les résultats expérimentaux.

La sixième partie est consacrée à l'étude des TENR des cations diacétylènes. L'intérêt de cette étude est d'analyser ce que devient la description "statistique" des TENR pour des cations moléculaires qui ont le caractère statistique des cations de grande taille et dont la densité des niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental couplés avec l'état radiatif initial est beaucoup plus petite que dans le cas des cations fluorobenzènes.

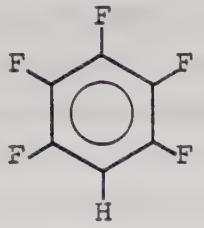
II. PRESENTATION DES CATIONS FLUOROBENZENES

Les molécules fluorobenzènes dont la formule générale est $C_6H_{6-n}F_n$ (avec n = 1,2,3,4,5 ou 6) sont dérivées de la molécule de benzène par substitution d'atomes d'hydrogène par un ou plusieurs atomes de fluor. Les cations fluorobenzènes correspondants, produits par arrachement d'un électron, sont des molécules planes dont les groupes de symétrie sont les suivants pour les 9 cations fluorobenzènes que nous avons étudiés.

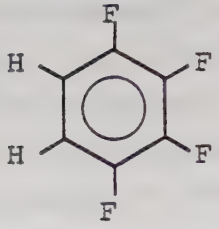
$C_6F_6^+(D_{6h})$



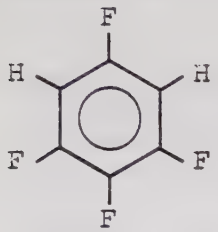
$C_6F_5H^+(C_{2v})$



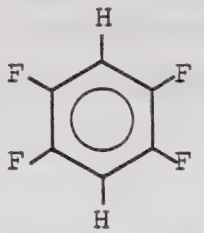
$1,2,3,4\text{-}C_6F_4H_2^+(C_{2v})$



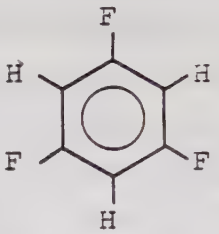
$1,2,3,5\text{-}C_6F_4H_2^+(C_{2v})$



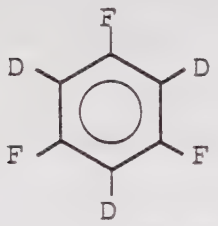
$1,2,4,5\text{-}C_6F_4H_2^+(D_{2h})$



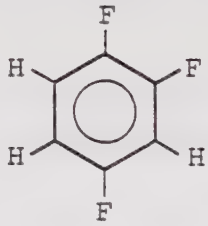
$1,3,5\text{-}C_6F_3H_3^+(D_{3h})$



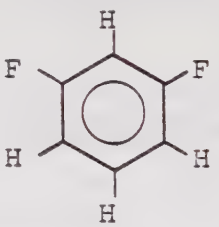
$1,3,5\text{-}C_6F_3D_3^+(D_{3h})$



$1,2,4\text{-}C_6F_3H_3^+(C_s)$



$1,3\text{-}C_6F_2H_4^+(C_{2v})$



Les premières études des états électroniques des cations fluorobenzènes ont été réalisées en 1967 par CLARK et FROST [1] et en 1970 par BAKER et TURNER [2] par spectroscopie photoélectronique. Parallèlement les énergies d'ionisation des fluorobenzènes ont été calculées à l'aide de modèles semi-empiriques par CALDOW [3] en 1968. NARAYAN et MURRELL [4] en 1970 ont étudié l'effet de la substitution fluorée sur les énergies des bandes des spectres photoélectroniques observés par POTTS et al [5].

Ces études, comme la plupart des études ultérieures des cations fluorobenzènes, procèdent à partir d'une comparaison avec la configuration électronique du benzène C_6H_6.

II.1. Configuration électronique de C_6H_6

La configuration électronique du benzène dans le groupe de symétrie D_{6h}, proposée par LINDHOLM [6], BRUNDLE et al [7] et PRICE et al [8] est la suivante (pour les axes de symétrie voir plus loin) :

$$.....(2a_{1g})^2(2e_{1u})^4(2e_{2g})^4(3a_{1g})^2(1b_{2u})^2(3e_{1u})^4(1a_{2u})^2(3e_{2g})^4(1e_{1g})^4$$

de telle sorte que les 3 premiers états électroniques du cation benzène $C_6H_6^+$ correspondent à l'arrachement d'un électron respectivement dans les orbitales $1e_{1g}$, $3e_{2g}$ et $1a_{2u}$.

Afin de faciliter la comparaison avec les fluorobenzènes qui n'ont pas le même groupe de symétrie D_{6h} que le benzène, on classe les orbitales moléculaires en orbitales Π et σ formées à partir des orbitales 2p du carbone et respectivement perpendiculaires et tangentielles au noyau benzénique.

Les orbitales $1e_{1g}$ et $1a_{2u}$ du benzène sont Π et l'orbitale $3e_{2g}$ est σ. Par énergie d'ionisation croissante l'ordre des 3 premières orbitales moléculaires du benzène est donc $\Pi(1e_{1g})$, $\sigma(3e_{2g})$, $\Pi(1a_{2u})$.

II.2. Les états électroniques des cations fluorobenzènes

Les transitions électroniques non radiatives que nous étudions dans la suite ne concernent que les premiers états électroniques stables des cations fluorobenzènes. L'énergie du seuil de la dissociation de ces cations (par rapport à l'état fondamental de la molécule neutre) se situe dans la région 15-16 eV [18]. Nous ne mentionnerons donc pour chaque cation fluorobenzène que les quatre premiers états électroniques stables dont l'énergie de formation adiabatique est dans la région 9-15 eV.

Dans leur étude comparative des spectres photoélectroniques (SPE) de C_6H_6 et C_6F_6, BRUNDLE et al [7] ont montré que la substitution des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor, s'accompagne d'un accroissement de l'énergie d'ionisation de la première orbitale σ. DUKE et al [9] ont montré également que cette substitution contribue à décroître très faiblement l'énergie d'ionisation de la deuxième orbitale Π.

L'ordre des 3 premières orbitales qui est ΠσΠ pour C_6H_6 devient ΠΠσ sous l'effet de la substitution des atomes d'hydrogène par des atomes de fluor dans le cas des 9 cations fluorobenzènes précédents.

D'autre part, comme pour $C_6H_6^+$, l'état électronique fondamental de $C_6F_6^+$ et de 1,3,5 $C_6F_3H_3^+(D_3^+)$ est dégénéré avec pour symétrie E_{1g} et E" respectivement. La dégénérescence est levée pour les autres cations fluorobenzènes en deux états de symétrie A_2 et B_1 pour les cations du groupe C_{2v}, A" pour ceux du groupe C_s et B_{1g} et B_{3g} pour ceux du groupe D_{2h}.

Le tableau 1 rassemble les symétries et les énergies d'ionisation adiabatiques des quatre premiers états électroniques de chacun des cations étudiés. Ces données sont extraites de l'article de BIERI et al [10] qui ont confronté leurs résultats expérimentaux et théoriques avec les données antérieures sur les cations fluorobenzènes. Il est à noter que pour établir les symétries électroniques du tableau 1, BIERI et al ont choisi les axes suivant les recommandations de MULLIKEN [11], à savoir l'axe z dans le plan de la molécule suivant l'axe de symétrie maximum et l'axe x perpendiculaire au plan de la molécule.

Dans la suite, nous nous conformerons au choix des axes de BIERI et al et nous confronterons les données du tableau 1 avec nos observations expérimentales. En particulier nous discuterons l'attribution de la symétrie du troisième état électronique de $C_6F_6^+$.

Tableau III.1 : Symétries et énergies d'ionisation adiabatiques des états électroniques des cations fluorobenzènes.

Etat a) électronique	Energie a) d'ionisation adiabatique expérimentale (eV)	Etat a) électronique	Energie a) d'ionisation adiabatique expérimentale (eV)
$C_6F_6^+$		$C_6F_5H^+$	
$\tilde{X}^2E_{1g}(\Pi_{cc})$	9,91	$\tilde{X}^2A_2(\Pi_{cc})$	9,64
$\tilde{B}^2A_{2u}(\Pi_{cc})$	12,58	$\tilde{A}^2B_1(\Pi_{cc})$	∿ 10,1
$\tilde{C}^2B_{2u}$	13,85	$\tilde{B}^2B_1(\Pi_{cc})$	12,50
$\tilde{D}^2E_{2g}$	14,76	$\tilde{C}^2B_2$	13,71
1,2,3,4 $C_6F_4H_2^+$		1,2,3,5 $C_6F_4H_2^+$	
$\tilde{X}^2A_2(\Pi_{cc})$	9,60	$\tilde{X}^2B_1(\Pi_{cc})$	9,56
$\tilde{A}^2B_1(\Pi_{cc})$	9,8	$\tilde{A}^2A_2(\Pi_{cc})$	10,0
$\tilde{B}^2B_1(\Pi_{cc})$	12,42	$\tilde{B}^2B_1(\Pi_{cc})$	12,42
$\tilde{C}^2A_1$	13,7	$\tilde{C}^2B_2$	13,6
1,2,4,5 $C_6F_4H_2^+$		1,3,5 $C_6F_3H_3^+$	
$\tilde{X}^2B_{1g}(\Pi_{cc})$	9,36	$\tilde{X}^2E''(\Pi_{cc})$	9,64
$\tilde{A}^2B_{3g}(\Pi_{cc})$	10,04	$\tilde{B}^2A_2''(\Pi_{cc})$	12,35
$\tilde{B}^2B_{2u}(\Pi_{cc})$	12,35	$\tilde{C}^2A_2'$	13,6
$\tilde{C}^2B_{3u}$	13,7	$\tilde{D}^2E'$	
1,2,4 $C_6F_3H_3^+$		1,3 $C_6F_2H_4^+$	
$\tilde{X}^2A''(\Pi_{cc})$	9,30	$\tilde{X}^2A_2$	9,32
$\tilde{A}^2A''(\Pi_{cc})$	10,1	$\tilde{A}^2B_1$	9,68
$\tilde{B}^2A''(\Pi_{cc})$	12,31	$\tilde{B}^2B_1$	12,22
$\tilde{C}^2A'$	13,1	$\tilde{C}^2A_1$	12,9

a) Les symétries et les énergies sont celles de la réf. 10.

II.3. Transition électroniques radiatives

L'émission des 8 cations fluorobenzènes du tableau 1 a été observée pour la première fois par MAIER et al [14, 15] en 1975. Les spectres d'émission (dans la région 400-600 nm) obtenus après excitation des molécules en phase gazeuse à l'aide d'un canon à électrons (∿ 30 eV) ont été attribués aux transition $\tilde{B} \rightarrow \tilde{A}, \tilde{X}$.

Les symétries électroniques de ces états (Tableau 1) montrent que les transitions $\tilde{B} \rightarrow \tilde{A}, \tilde{X}$ sont des transitions dipolaires permises. Par excitation des fluorobenzènes à l'aide d'un canon à électron pulsé, MAIER et al [15] ont mesuré les durées de vie et les intensités relatives de différentes bandes du spectre d'émission $\tilde{B} \rightarrow \tilde{A}, \tilde{X}$.

Les durées de vie des cations fluorobenzènes dans les états $\tilde{B}$ et $\tilde{C}$ ont été mesurées par AMES et al [16] par la méthode des coïncidences photoélectron-photon de fluorescence. Cette étude confirme l'émission des cations fluorobenzènes dans l'état $\tilde{B}$ et pour la première fois une émission en coïncidence avec l'état $\tilde{C}$ est observée pour les cations 1,3,5 $C_6F_3H_3^+$, 1,2,3,5 et 1,2,4,5 $C_6F_4H_2^+$ et $C_6F_6^+$.

L'étude à haute résolution de l'émission $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ par COSSART et al [12] et l'étude de la fluorescence induite par laser en phase gazeuse et en matrice de gaz rare par BONDYBEY et al [17] ont permis le développement de l'analyse vibrationnelle des transitions électroniques radiatives des cations fluorobenzènes et l'étude des distorsions Jahn-Teller des cations 1,3,5 $C_6F_3H_3^+$ et $C_6F_6^+$.

Remarque : On n'a jamais observé d'émission (dans la région 200-800 nm) des cations $C_6H_6^+$, $C_6H_5F^+$, 1-2 et 1-4 $C_6H_4F_2^+$ [15].

II.4. Les états vibroniques des cations fluorobenzènes - Distorsion Jahn-Teller

Comme précédemment nous limitons notre discussion aux quatre premiers états électroniques des 8 cations fluorobenzènes du tableau 1. Les nombreuses études par spectroscopie photoélectronique des fluorobenzènes [1, 2, 5, 7, 8, 9, 10] mettent en évidence pour chaque état

électronique un ou plusieurs modes de vibration qui sont le plus souvent attribués aux modes de vibration totalement symétriques. En effet, la séparation Born-Oppenheimer du mouvement des noyaux de celui des électrons conduit à considérer que pour une transition permise l'intensité d'un pic vibronique du spectre photoélectronique est proportionnelle au facteur Franck-Condon correspondant. Dans ce cas la règle de sélection du facteur F.C. d'oscillateurs harmoniques implique que la photoionisation d'une molécule dans l'état fondamental produit des ions dans un niveau vibrationnel totalement symétrique.

Dans les spectres photoélectroniques l'attribution des modes de vibrations des cations se fait principalement par comparaison des fréquences de vibration des cations avec celles des molécules neutres correspondantes. PRICE et al [8] ont montré, par l'analyse des spectres photoélectroniques de 1,3,5 $C_6F_3H_3$ et C_6F_6, que l'état électronique fondamental, doublement dégénéré, des cations correspondants est soumis à une distorsion Jahn-Teller. Ce qui se traduit par l'excitation de modes de vibrations non totalement symétriques dans l'état électronique fondamental de l'ion. Dans ce cas la séparation Born-Oppenheimer du mouvement des noyaux de celui des électrons n'est plus valable pour représenter l'état vibronique de l'ion moléculaire et une combinaison des représentations Born-Oppenheimer est nécessaire [12, 17].

III. TENR DES CATIONS FLUOROBENZENES : LE MODELE STATISTIQUE DES TENR

III.1. Mise en évidence des transitions électroniques non radiatives (TENR) des cations fluorobenzènes

C'est en mesurant, par la méthode des coïncidences photoions-photons de fluorescence, le rendement quantique de fluorescence de l'état $\tilde{B}$ des 9 cations fluorobenzènes précédents, que nous avons mis en évidence les TENR de ces cations [13].

Nous verrons en détail dans les parties IV et V que ces TENR se traduisent par l'observation de décroissances exponentielles de la fluorescence et de rendements quantiques de fluorescence inférieurs à l'unité

(sauf pour 1,3,5 $C_6F_3H_3^+$ et 1,3,5 $C_6F_3D_3^+$ pour lesquels $\phi_F = 1$).

III.1.1. TENR intramoléculaire et irréversible

Afin d'étudier les processus de TENR des ions moléculaires en phase gazeuse et en l'absence de toute collision ion-molécule, ion-ion ou ion-paroi, nous avons réalisé les expériences à basse pression ($\simeq 10^{-4}$ Torr dans la zone de photoionisation). Une augmentation et une diminution par un facteur 10 de la pression du gaz étudié dans l'enceinte, a montré que les mesures de fluorescence sont indépendantes de la pression.

D'autre part, comme cela a été précisé auparavant, les états électroniques $\tilde{B}$ et $\tilde{C}$ des cations fluorobenzènes qui fluorescent sont situés en dessous de la première limite de dissociation de ces cations. La voie de relaxation dissociative est donc interdite pour ces états.

Il en résulte que les TENR sont des processus intramoléculaires, l'énergie interne totale de l'ion moléculaire étant conservée.

Le dispositif expérimental (PIFCO) permet d'observer la fluorescence des ions pendant $\simeq$ 5 µs et de mesurer ainsi des décroissances (multi) exponentielles de la fluorescence avec des durées de vie longues ($\simeq$ 10 µs). Or nous n'avons observé pour les cations fluorobenzènes, ni récurrence de la fluorescence, ni durée de vie longue dans l'intervalle de temps 0-5 µs. (La récurrence de la fluorescence correspondrait au cas où l'intensité de la fluorescence augmenterait après la décroissance initiale de constante de temps d'environ 60 ns).

Dans ce cas les TENR sont donc des transitions irréversibles de l'état $\tilde{B}$ vers d'autres états vibroniques de l'ion considéré. Ce dépeuplement irréversible et exponentiel d'un état vibronique initial ($\tilde{B}(v')$) est caractéristique du couplage de cet état discret avec un ou plusieurs continuum [19] (radiatif et(ou) non radiatif). Les rendements quantiques de fluorescence inférieurs à l'unité indiquent qu'en plus du couplage radiatif, l'état initial $\tilde{B}(v')$ est couplé non radiativement à un continuum. Ces deux couplages radiatif et non radiatif sont indépendants et sont caractérisés respectivement par les vitesses de relaxation $k_r(\tilde{B}(v'))$ et $k_{nr}(\tilde{B}(v'))$ de l'état initial.

A partir des définitions données dans le chapitre I, on montre que la durée de vie τ et le rendement quantique de fluorescence ϕ de chaque état initial B(v') est relié aux constantes k_r et k_{nr} par les relations suivantes :

$$\tau = \frac{1}{k_r + k_{nr}} \qquad \phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}} \qquad k_r = \frac{\phi}{\tau} \qquad k_{nr} = \frac{1-\phi}{\tau} \qquad (1)$$

Remarque : Nous verrons par la suite que les transitions radiatives et non radiatives concernent également l'état $\tilde{C}$ de certains cations fluorobenzènes. Cependant nous étudions dans la suite de manière détaillée, le cas plus simple de l'état $\tilde{B}$ et nous traiterons plus rapidement le cas de l'état $\tilde{C}$ pour lequel les données sont moins complètes.

III.2. Modèle des TENR de l'état $\tilde{B}$ des cations fluorobenzènes

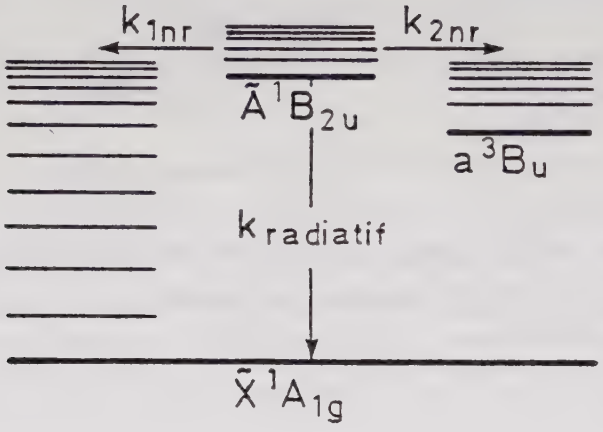
III.2.1. Le modèle des grosses molécules

Le cas des grosses molécules est caractérisé, du point de vue expérimental, par une décroissance exponentielle de la fluorescence et un rendement quantique de fluorescence inférieur à l'unité.

Cette distinction, revue en détail par AVOURIS, GELBART et El-SAYED [20], est issue des expériences sur la fluorescence et les TENR de grosses molécules neutres telles que le benzène [21], le fluorobenzène [22] et le naphtalène [23].

Dans le modèle des grosses molécules, les TENR d'un état électronique initial sont dues au couplage de cet état avec un ou plusieurs continua constitués par les niveaux vibrationnels en grande densité d'un ou plusieurs états électroniques.

Exemple : C_6H_6



Dans le cas du benzène [20, 21c] l'état $\tilde{A}^1B_{2u}$ est couplé non radiativement aux deux continua des niveaux vibrationnels des états $\tilde{X}^1A_{1g}$ et a^3B_{1u}. On considère que dans ce cas le couplage non radiatif avec l'état triplet est le plus important pour des énergies vibrationnels dans l'état $\tilde{A}$ inférieures à 3000 cm^{-1}.

III.2.2. Etat initial et continuum d'états finals des TENR de l'état $\tilde{B}$ des cations-fluorobenzènes

L'analyse des spectres photoélectroniques et des spectres d'émission des cations fluorobenzènes (voir II.1) indique que l'état vibronique initial $\tilde{B}(v')$ est correctement représenté par un état discret Born-Oppenheimer, état propre de l'hamiltonien approché B.O. pour lequel on a séparation du mouvement des électrons et du mouvement des noyaux.

Dans la suite nous adopterons ce modèle où l'état initial des transitions non radiatives est décrit par un état discret B.O.. Les TENR à partir de cet état B.O. non stationnaire sont alors décrites par la partie non B.O. de l'hamiltonien moléculaire.

Les états finals de la TENR sont également considérés comme des états B.O. et sont constitués par les niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental dégénéré $\tilde{X}$ pour $C_6F_6^+$ et 1,3,5 $C_6F_3H_3^+$ et des états électroniques $\tilde{X}$ et $\tilde{A}$ pour les autres cations fluorobenzènes. Le modèle est donc particulièrement simple dans le cas des cations fluorobenzènes, car il n'y a pas d'autres états électroniques connus accessibles énergétiquement à partir des états vibroniques $\tilde{B}(v')$. La densité des états finals, qui sont les niveaux vibrationnels très excités de $\tilde{X}$ isoénergétiques avec l'état $\tilde{B}(v')$ peut être estimée par la méthode de HAARHOFF [27] (Apendice n° 1) en utilisant l'approximation des modes harmoniques. En effet un calcul semblable dans le cas du benzène [28] a montré que les calculs harmonique et anharmonique donnent des résultats similaires. Les fréquences des modes de vibration utilisées dans notre calcul sont celles de l'ion lorsqu'elles sont connues et celles de l'espèce neutre lorsqu'elles sont inconnues [12]. Dans le cas de $C_6F_5H^+$ on trouve [13] une densité d'environ $\rho \simeq 2\times10^{16}/cm^{-1}$ états finals isoénergétiques avec l'état $\tilde{B}(v=o)$.

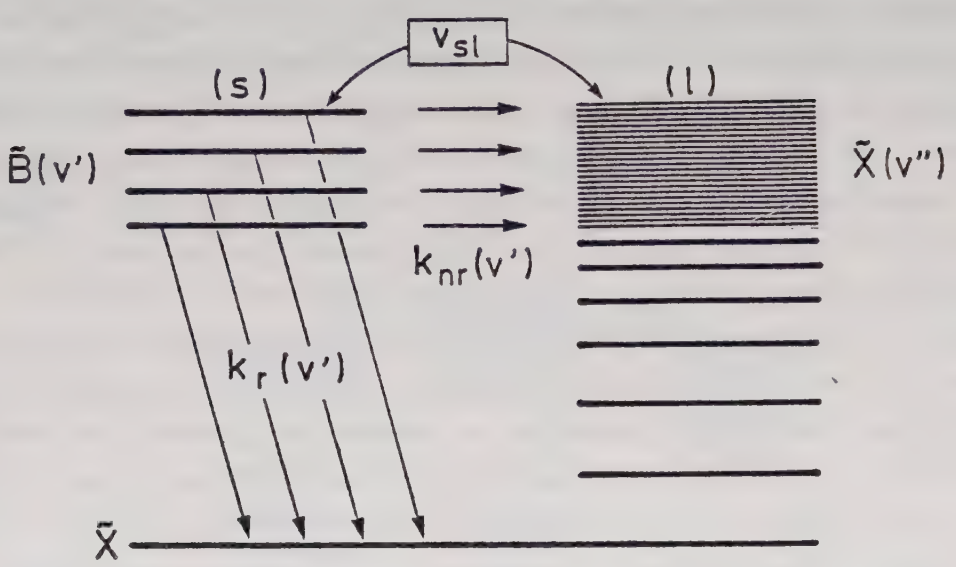
Si on considère que la durée de vie des niveaux vibrationnels de l'état final est de l'ordre de $10^{-3}s$* (largeur naturelle $\simeq 5\times10^{-9}cm^{-1}$), les niveaux vibrationnels se comportent comme un quasi continuum lorsque $\rho > 2\times10^{8}/cm^{-1}$ (condition pour que l'intervalle moyen entre deux niveaux soit plus petit que leur largeur naturelle).

Il est donc justifié dans le cas des cations fluorobenzènes de considérer le couplage de l'état $\tilde{B}$ avec un quasi continuum des états $\tilde{X}(v'')$, même si la durée de vie des niveaux $\tilde{X}(v'')$ diffère de $10^{-3}s$ par quelques ordres de grandeur.

---

* La durée de vie de ces niveaux étant inconnue, nous choisissons un ordre de grandeur ($10^{-3}s$) comparable aux durées de vie que l'on connaît pour les premiers niveaux vibrationnels d'un certain nombre de molécules (S.S. PENNER, Quantitative molecular spectroscopy and gas emissivities, Ed. Addison-Wesley, 1959).

Modèle des TENR de l'état $\tilde{B}$ de $C_6F_6^+$



Le schéma ci-dessus montre le modèle des TENR de l'état $\tilde{B}$ de $C_6F_6^+$ où chaque état vibronique $\tilde{B}(v')$ est couplé radiativement ($k_r(v')$) et non radiativement ($k_{nr}(v')$) à l'état $\tilde{X}$ (Ce type de modèle a été développé initialement par ROBINSON et FROSCH [25] et par BIXON et JORTNER [26] pour l'étude des TENR des molécules neutres).

III.2.3. Couplage non radiatif intramoléculaire

Le couplage non radiatif intramoléculaire entre l'état initial B.O. et les autres états vibroniques B.O. du cation considéré gouverne toute l'évolution du cation et en particulier les TENR. Ce couplage est également appelé couplage non Born-Oppenheimer ou couplage non adiabatique.

En suivant la classification et la nomenclature de TRAMER et VOLTZ [29], les états initials et finals B.O. sont les états propres de l'hamiltonien approché B.O. H^o ;

$$H^o = H_{el} + H^o_{vib} + H_{rot} + H_{spin} \qquad (2)$$

Les différents termes expriment respectivement l'énergie des électrons, l'énergie de vibration harmonique des noyaux, l'énergie de rotation et

l'énergie de spin. Avec cet hamiltonien approché les degrés de liberté des électrons, des modes de vibrations des noyaux de rotation et de spin, sont indépendants les uns des autres et sont donc non couplés. Si l'hamiltonien exact était identique à cet hamiltonien approché, les cations initialement dans les états B.O. resteraient dans leur état initial sans possibilité d'échange d'énergie entre les différents degrés de liberté.

L'hamiltonien exact H comprend en plus de l'hamiltonien approché, les termes de couplages entre degrés de liberté :

$$H = H^{\circ} + H'$$

$$H' = H_{e.v.} + H_{v.v.} + H_{s.r.} + H_{v.r.} + H_{e.r.} + \ldots\ldots \qquad (3)$$

On négligera par la suite les échanges d'énergie entre la rotation et la vibration ($H_{v.r.}$; couplage centrifuge) et entre la rotation et le mouvement des électrons [29]. Dans ce cas l'énergie rotationnelle se conserve au cours de l'évolution des cations et nous n'expliciterons pas dans la suite l'état rotationnel des cations. Le modèle des TENR des cations fluorobenzènes ne comporte que des états électroniques doublets de même spin. Le couplage spin-rotation ($H_{s.r.}$) entre états électroniques de spins différents n'intervient donc pas dans ce modèle. Avant d'aborder le terme de couplage vibration des noyaux-mouvement des électrons ($H_{e.v.}$) responsable des TENR, nous examinons rapidement le couplage vibration-vibration ($H_{v.v.}$) responsable de la redistribution vibrationnelle.

III.2.4. Redistribution vibrationnelle

Le couplage anharmonique ($H_{v.v.}$) entre différents modes de vibration permet une évolution de l'état vibrationnel des cations sans changement d'état électronique.

Pour les états électroniques qui se desexcitent par transition électronique radiative ou non radiative, la redistribution vibrationnelle de l'état initial est importante si elle intervient dans un temps plus court que la durée de vie de l'état électronique initial ($\sim$ 60 ns pour

les cations fluorobenzènes). Dans le cas des grosses molécules, dont la densité de niveaux vibrationnels de l'état initial est assez importante pour agir comme un quasi continuum, on peut s'attendre à trouver des redistributions vibrationnelles irréversibles plus rapides que les transitions électroniques.

RETTSCHNIK [30] et TRAMER et VOLTZ [29] ont rassemblé les résultats expérimentaux (encore peu nombreux et seulement qualitatifs) sur la redistribution vibrationnelle d'états électroniques excités de "grosses molécules" (neutres) : par exemple, pour le benzène, KNIGHT et al [31] observent qu'il n'y a pas de redistribution vibrationnelle pour des énergies vibrationnelles inférieures à 2300 cm^{-1} dans l'état excité $^1B_{2u}$ de même pour le naphtalène en dessous de 1400 cm^{-1} [32] dans l'état excité S_1. Ces observations ont été faites à partir de l'analyse vibrationnelle des spectres d'émission de niveaux vibroniques sélectionnés par photoabsorption.

Récemment COVALESKIE et al [33] ont montré par l'étude de l'influence des collisions sur les spectres d'émission du para difluorobenzène dans le premier état électronique excité S_1, que en dessous de 1600 cm^{-1} d'énergie vibrationnelle dans S_1 il n'y a pas redistribution vibrationnelle. Au delà de 2400 cm^{-1} d'énergie de vibration on observe une redistribution vibrationnelle dans un temps de l'ordre de 10 ps. HALBERSTADT et TRAMER [34] ont observé par l'évolution temporelle du spectre d'émission de l'état S_1 du para difluorobenzène que pour 2190 cm^{-1} d'énergie de vibration il y a une redistribution vibrationnelle dans un temps inférieur à 300 ps.

Dans le cas des ions moléculaires, le couplage anharmonique est de même nature que dans le cas des neutres et on s'attend à trouver pour les ions des phénomènes comparables.

Dans ce qui suit nous allons étudier les TENR dues au couplage électron-vibration ($H_{e.v.}$). Dans ce modèle nous ne tiendrons pas compte de la redistribution vibrationnelle. Cette approximation est justifiée pour l'étude de la première loi de variation des TENR (partie IV) où les résultats expérimentaux sont moyennés sur l'ensemble des niveaux vibrationnels de l'état électronique initial. Nous verrons dans la partie V

que cette approximation est également justifiée, pour la loi de variation des TENR en fonction du niveau vibrationnel de l'état électronique initial, au moins pour les premiers niveaux vibrationnels.

III.3. Methode de calcul des TENR des grosses molécules

III.3.1. Couplage vibronique

Le couplage vibronique responsable des TENR est dû à l'hamiltonien d'interaction électron-vibration $H_{e.v.}$ (eq.3) négligé dans l'hamiltonien B.O.. Considérant que la fonction d'onde B.O. de l'état $|n\rangle$ est $\psi_n(qQ)\ \chi_n(Q)$ $H_{e.v.}$ est identique à l'hamiltonien d'énergie cinétique des noyaux.

$T(Q) = -\hbar^2 \sum_K \frac{1}{2\mu_K} \frac{\partial^2}{\partial Q_K^2}$ [20, 26]. C'est ce terme cinétique de la vibration qui couple vibroniquement les états adiabatiques de la molécule.

Notations :

q	ensemble des coordonnées des électrons
Q	ensemble des coordonnées normales
Q_K	coordonnée normale du mode de vibration K
μ_K	masse réduite du mode de vibration K
$\psi_n(qQ)$	fonction d'onde électronique
$\chi_n(Q)$	fonction d'onde vibrationnelle.

Le couplage vibronique entre l'état initial $|s\rangle$ et un état $|n\rangle$ s'écrit :

$$v_{sn} = \langle \psi_s(qQ)\ \chi_s(Q) \mid T(Q) \mid \psi_n(qQ)\ \chi_n(Q) \rangle$$

$$v_{sn} = \int \chi_s^*(Q) < \psi_s(q,Q) \mid T(Q) \mid \psi_n(q,Q) > \chi_n \, dQ$$

$$- 2 \sum_K \frac{\hbar^2}{2\mu_K} \int \chi_s^*(Q) < \psi_s(q,Q) \mid \frac{\partial}{\partial Q_K} \mid \psi_n(q,Q) > \frac{\partial}{\partial Q_K} \chi_n(Q) \, dQ$$

Pour simplifier ce calcul, nous ferons les approximations suivantes :

Approximations

- Nous négligerons le premier terme de v_{sn} qui contient la dérivée seconde de ψ_n par rapport aux coordonnées normales. Ce qui revient à ne conserver que le premier ordre du développement de $\psi_n(q,Q)$ par rapport à Q.

- Nous supposons que $< \psi_s \mid \frac{\partial}{\partial Q_K} \mid \psi_n >$ ne dépend pas de Q. Il en résulte qu'on peut factoriser chaque terme $v_{sn}^{(K)}$ en un produit d'un facteur électronique $\beta_{el}(K)$ et d'un facteur vibrationnel. Cette approximation est justifiée, principalement, pour le calcul de valeurs relatives du couplage vibronique /̄20_7̄.

- Nous supposons qu'il existe un mode de vibration particulier K, appelé mode "promoteur", pour lequel le facteur électronique $< \psi_s \mid \frac{\partial}{\partial Q_K} \mid \psi_n >$ est maximum et nous négligerons par la suite la contribution des facteurs électroniques des autres modes. Ceci revient à considérer que, pour des raisons de symétrie ou des raisons qui tiennent à la nature de ce mode, le mode promoteur rend efficace le couplage vibronique /̄35_7̄.

  Le couplage v_{sn} s'écrit alors simplement :

$$v_{sn} = - \frac{\hbar^2}{\mu_K} \beta_{el}(K) < \chi_s^{(K)} \mid \frac{\partial}{\partial Q_K} \mid \chi_n^{(K)} > \times \prod_{i \neq K} < \chi_s^{(i)} \mid \chi_n^{(i)} >$$

  où nous avons explicité les fonctions d'onde vibrationnelles de $|s>$ et de $|n>$ en produits de fonctions d'ondes relatives aux différents modes de vibration de la molécule.

$$v_{sn} = \beta_{sn} \times \prod_{i \neq K} < \chi_s^{(i)} \mid \chi_n^{(i)} > \qquad (4)$$

Si on suppose que le mode promoteur n'est pas excité dans l'état initial, β_{sn} est un facteur qui ne dépend pas de l'état vibrationnel initial.

III.3.2. Vitesse des TENR : "La règle d'or"

Le problème des TENR dans le cas des "grosses molécules" est un exemple d'un problème très général en physique. Il s'agit de "l'évolution d'un état discret couplé de manière résonnante à un continuum d'états finals" [19]. Ce phénomène est illustré, par exemple, par la désintégration α d'un noyau, l'émission spontanée, l'autoionisation, etc...

On montre que [19, 20, 36] l'état initial s, couplé au continuum des états ℓ par l'énergie d'interaction $v_{s\ell}$, a une évolution irréversible avec une probabilité de présence de l'espèce dans l'état s qui décroît exponentiellement au cours du temps avec une vitesse $K_{s\to\ell}$ donnée par la "règle d'or" :

$$\boxed{k_{s\to\ell} = \frac{2\Pi}{\hbar} \sum_{\ell} v_{s\ell}^2 \, \delta \, (E_s - E_\ell)} \qquad (5)$$

$\delta(E_s - E_\ell)$ est la "fonction delta" de l'écart entre l'énergie de l'état s (E_s) et l'énergie de l'état ℓ (E_ℓ).

Si $v_{s\ell}^2$ varie peu en fonction de l'état ℓ, l'expression (5) de la "règle d'or" est équivalente à l'expression suivante :

$$k_{s\to\ell} = \frac{2\Pi}{\hbar} v_{s\ell}^2 \, \rho_\ell \, (E_s) \qquad (5 \text{ bis})$$

$\rho_\ell \, (E_s)$ est la densité des états ℓ du continuum à l'énergie E_s de l'état initial.

Si on utilise l'expression (4) de l'énergie d'interaction $v_{s\ell}$,

$$k_{s\to\ell} = \frac{2\Pi}{\hbar} \beta_{s\ell}^2 \sum_n | \langle m|n\rangle|^2 \, \delta(E_o + \sum_i m_i \hbar\omega_i^{(s)} - \sum_i n_i \hbar\omega_i^{(\ell)}) \qquad (6)$$

m et n désignent respectivement l'ensemble $\{ m_i \}$ et $\{ n_i \}$ des nombres quantiques des différents modes de vibration i dans l'état initial et dans l'état final.

$|\langle m|n\rangle|^2$ est le produit des facteurs Franck-Condon (F.C.) des différents modes de vibration.

$\omega_i^{(s)}$ et $\omega_i^{(\ell)}$ sont les fréquences de vibration du mode i dans l'état initial et final.

E_o est l'écart d'énergie électronique entre l'état initial et l'état final.

L'expression (6) de la vitesse des TENR contient 3 parties :

1°) Une partie $\beta_{s\ell}^2$ qui est factorisée et qui n'intervient pas pour le calcul de la vitesse relative de différents niveaux vibrationnels dans l'état initial. Cette partie détermine le mode promoteur.

2°) Une partie de facteurs F.C. qui détermine les modes "accepteurs" pour lesquels cette partie est prépondérante.

3°) Une fonction delta qui assure la conservation de l'énergie.

L'expression (6) de $k_{s\to\ell}$ est la base à partir de laquelle différentes méthodes de calcul peuvent être développées [20, 35]. Nous allons voir dans la suite quelles sont les méthodes qu'il convient d'utiliser pour confronter l'expression théorique de $k_{s\to\ell}$ avec les valeurs expérimentales.

IV. ETUDE DE LA SERIE DE 9 CATIONS FLUOROBENZENES : PREMIERE LOI DE VARIATION DES TENR

Nous étudions dans cette partie les TENR à partir de l'état électronique $\tilde{B}$ des 9 cations fluorobenzènes présentés dans la partie II.1 ; $C_6F_6^+$, $C_6F_5H^+$, 1-2-3-4 $C_6F_4H_2^+$, 1-2-3-5 $C_6F_4H_2^+$, 1-2-4-5 $C_6F_4H_2^+$, 1-3-5 $C_6F_3H_3^+$, 1-3-5 $C_6F_3D_3^+$, 1-2-4 $C_6F_3H_3^+$, 1-3 $C_6F_2H_4^+$.

Les mesures de durée de vie $\tau_{\tilde{B}}$ et de rendement quantique de fluorescence $\phi(\tilde{B})$ de l'état $\tilde{B}$ de chaque cation, que nous obtiendrons dans cette partie sont des valeurs globales des différents niveaux vibrationnels de l'état électronique $\tilde{B}$ peuplés dans l'état initial. Il en résulte que les valeurs des constantes radiatives $k_r(\tilde{B})$ et non radiatives $k_{nr}(\tilde{B})$ déduites à partir des relations (1) sont également des valeurs globales de l'état électronique $\tilde{B}$.

Nous verrons dans cette partie que la constante non radiative $k_{nr}(\tilde{B})$ varie très fortement dans la série des 9 cations fluorobenzènes et nous montrerons quels sont les paramètres moléculaires qui rendent compte de cette variation. En particulier nous montrerons la variation de $k_{nr}(\tilde{B})$ en fonction de E_o, écart d'énergie électronique entre l'état $\tilde{B}$ et l'état électronique inférieur $\tilde{X}$ ou $\tilde{A}$, que nous confronterons avec la première loi de variation des TENR (loi de l'écart d'énergie).

On remarque l'intérêt de l'étude d'une famille de différents cations pour étudier l'influence d'un paramètre moléculaire tel que E_o qui varie d'un cation à l'autre et qu'il est bien sur impossible de faire varier lorsqu'on étudie un seul composé. Cependant la difficulté d'une telle étude est que lorsqu'on passe d'un composé à l'autre, il peut y avoir variation d'autres paramètres moléculaires que E_o qui influencent la variation de $k_{nr}(\tilde{B})$.

IV.1. Méthode de mesure de la durée de vie $\tau_{\tilde{B}}$ et du rendement quantique de fluorescence $\phi(\tilde{B})$ de l'état $\tilde{B}$ des cations fluorobenzènes

On utilise la méthode des coïncidences photoions-photons de fluorescence (PIFCO). Le montage expérimental et le principe de l'expé-

rience ont été décrits en détail dans le chapitre II.

Les ions sont produits par photoionisation à l'aide de trois sources différentes utilisées dans les conditions décrites au chapitre II ; la raie de HeI à 584 Å (21,22 eV), le doublet du NeI 736-743 Å dont la raie la plus intense est à 736 Å (16,85 eV), et le maximum du continuum d'Hopfield de l'Hélium [37] à 822 Å (15,1 eV).

Les photoélectrons et les photoions dans cette expérience sont extraits de la région de photoionisation par un champ électrique de 100 V/cm et le photomultiplicateur utilisé pour détecter les photons de fluorescence est le P.M. EMI 9635 QB.

Nous exposons dans la suite les résultats obtenus aux différentes étapes de la procédure expérimentale.

IV.2. Rendement quantique de fluorescence

Nous avons vu au chapitre II que pour chaque cation fluorobenzène le rendement quantique de fluorescence $\emptyset(\tilde{B})$ de l'état $\tilde{B}$ est obtenu à partir de la relation suivante :

$$\frac{N_c}{N_I} = \emptyset(\tilde{B})\ f_{h\nu}\ f_{\tilde{B}} \qquad (7)$$

N_c et N_I sont respectivement le nombre de vraies coïncidences photon-ion et le nombre de photoions détectés.

$f_{\tilde{B}}$ est le rapport de branchement de l'état électronique $\tilde{B}$ à la longueur d'onde d'excitation utilisée

$f_{h\nu}$ est l'efficacité de détection des photons de fluorescence.

IV.2.1. Spectres photoélectroniques (SPE) et rapport de branchement

Les spectres photoélectroniques des cations fluorobenzènes avec une source HeI (21,22 eV) et une source NeI (16,85 eV) sont présentés sur

la figure 1. Ces spectres ont été enregistrés avec un angle de 90° entre la direction de la lumière incidente et la direction de collection des photoélectrons. Ils nous ont été communiqués par John MAIER de l'Université de Bâle et ont été corrigés comme cela a été indiqué au chapitre II.

Les rapports de branchement de l'état $\tilde{B}$, calculés à partir des spectres photoélectroniques selon la méthode du chapitre II, sont indiqués dans le tableau 2. Pour $C_6F_6^+$, $C_6F_5H^+$ et 1,3,5 $C_6F_3H_3^+$ les rapports de branchement provenant de différents spectres photoélectroniques sont très voisins. Le rapport de branchement $f_{\tilde{B}}$ de l'expression (7) est le rapport de branchement <u>total</u> et la valeur de $f_{\tilde{B}}$ déduite du spectre photoélectronique est relative à une direction d'éjection des photoélectrons. Nous supposerons cependant par la suite que ces deux valeurs sont égales et qu'il n'y a pas d'anisotropie pour l'éjection des électrons correspondant à la formation des cations dans l'état $\tilde{B}$. Ceci est vérifié dans le cas de $C_6F_6^+$ pour lequel la valeur de $f_{\tilde{B}}$ à 90° ($f_{\tilde{B}} = 2{,}45\times10^{-2}$) et celle à l'angle magique, 54°44' ($f_{\tilde{B}} = 2{,}47\times10^{-2}$) sont comparables.

Les valeurs de $f_{\tilde{B}}$ pour le 1,3,5 $C_6F_3D_3^+$ ont été choisies égales à celles de 1,3,5 $C_6F_3H_3^+$, car les spectres photoélectroniques de ces deux composés sont identiques [38].

Les incertitudes sur les valeur de $f_{\tilde{B}}$ ont été estimées pour tenir compte des incertitudes sur la correction des spectres photoélectroniques :

a) <u>Correction d'électrons parasites</u> : L'incertitude due à la présence d'électrons parasites dans le spectre d'électron est faible, car on peut soustraire le fond, si les électrons parasites ont une distribution qui varie lentement en fonction de l'énergie.

b) <u>Correction d'efficacité de détection des électrons</u> : Cette correction est particulièrement difficile pour les électrons de basse énergie et introduit donc une incertitude importante si le cation étudié a des états électroniques dont l'énergie d'excitation est voisine de celle de la source utilisée. D'après les spectres photoélectroniques de BIERI et al [10] à l'HeII on remarque que au voisinage de 21,2 eV il y a peu d'états électroniques des cations fluorobenzènes, alors que au voisinage de 16,85 eV (NeI) les états électroniques des cations sont

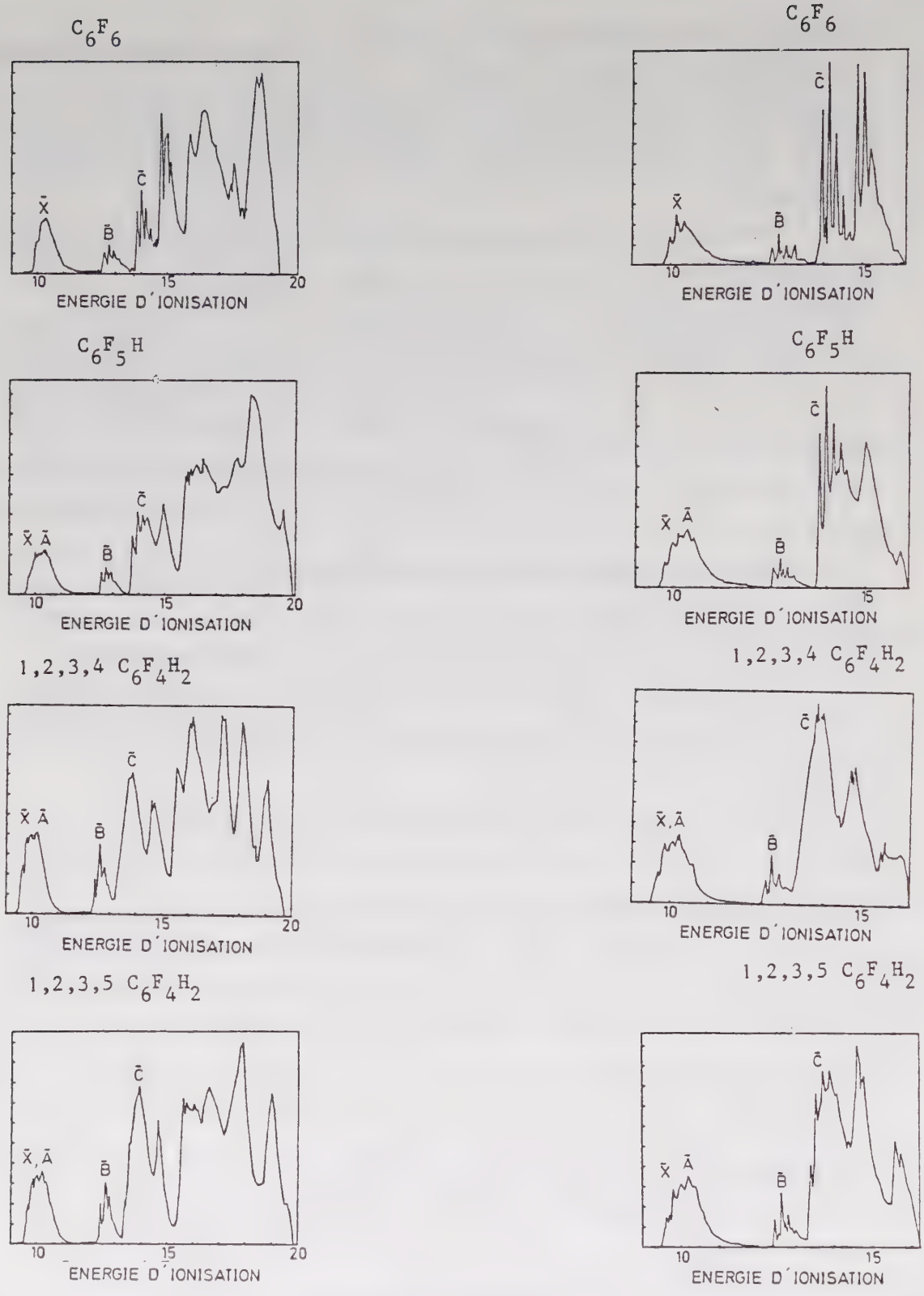
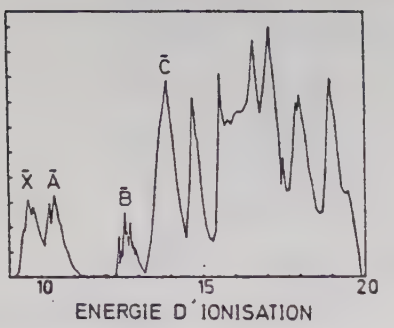
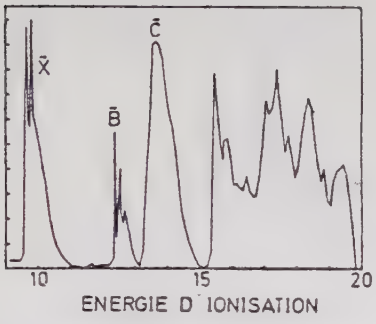


Figure III.1 : Spectres photoélectroniques

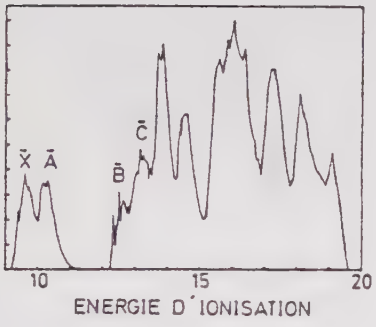
1,2,4,5 $C_6F_4H_2$



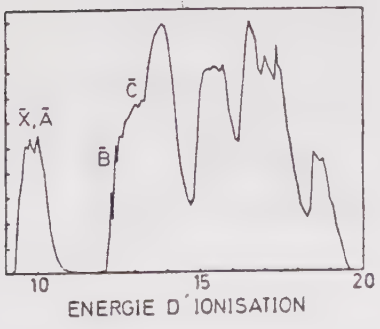
1,3,5 $C_6F_3H_3$



1,2,4 $C_6F_3H_3$

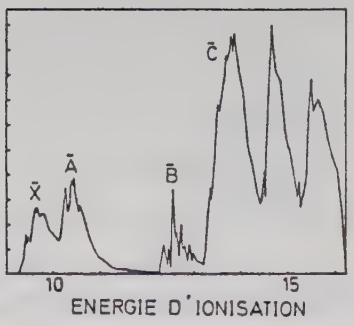


1,3 $C_6F_2H_4$

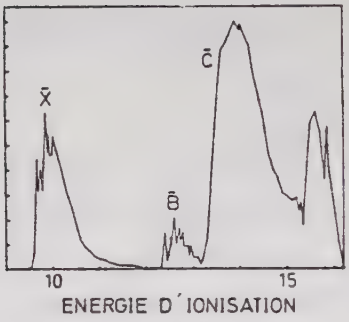


Source HeI

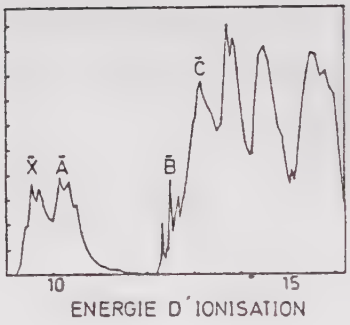
1,2,4,5 $C_6F_4H_2$



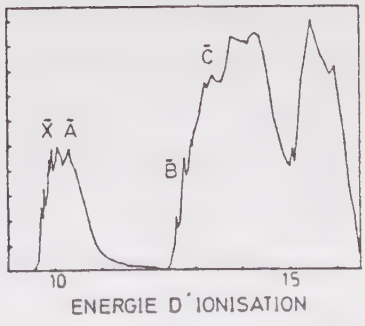
1,3,5 $C_6F_3H_3$



1,2,4 $C_6F_3H_3$



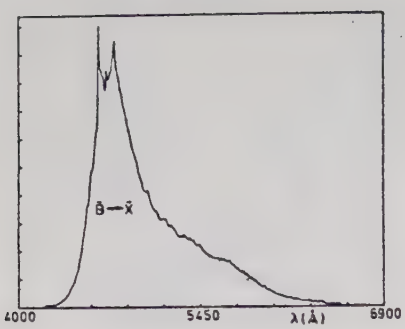
1,3 $C_6F_2H_4$



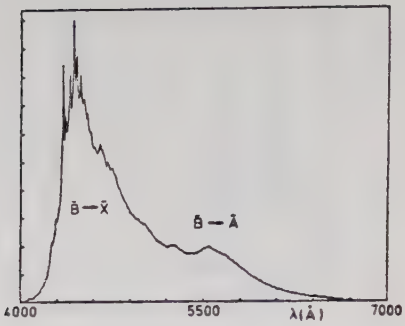
Source NeI

Figure III.1 : Spectres photoélectriques (suite)

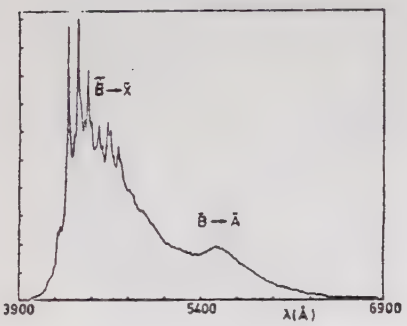
$C_6F_6^+$



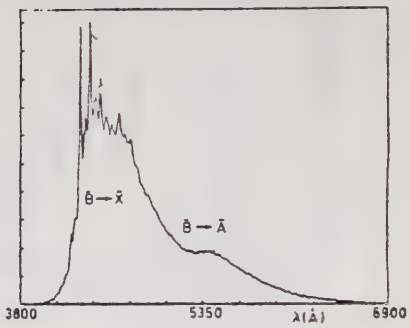
$C_6F_5H^+$



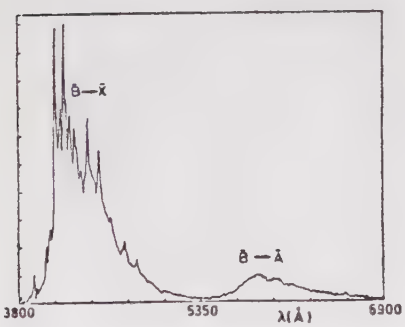
1,2,3,4 $C_6F_4H_2^+$



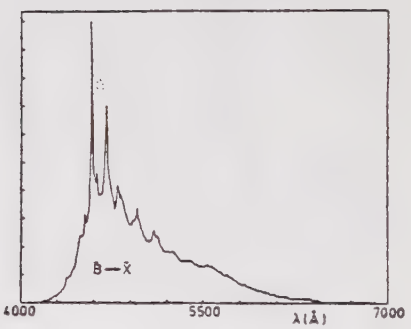
1,2,3,5 $C_6F_4H_2^+$



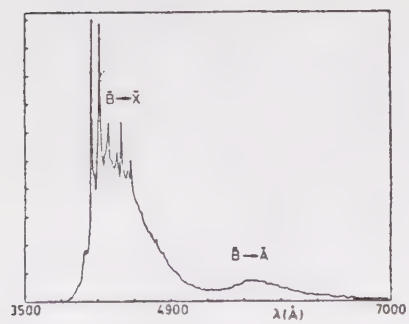
1,2,4,5 $C_6F_4H_2^+$



1,3,5 $C_6F_3H_3^+$



1,2,4 $C_6F_3H_3^+$



1,3 $C_6F_2H_4^+$

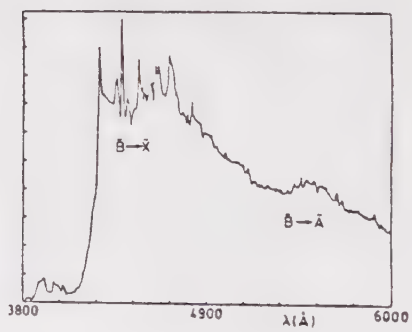


Figure III.2: Spectres d'émission des cations fluorobenzènes d'après ALLAN et al [15]

nombreux et fortement peuplés. Il en résulte que la formation des cations dans les états électroniques dont l'énergie d'excitation est voisine de 21,2 eV (HeI) ou de 16,8 eV (NeI) n'est pas prise en compte dans le calcul des facteurs $f_{\tilde{B}}$. Ceci introduit une erreur systématique qui est donc plus forte dans le cas d'une excitation par NeI que pour une excitation par HeI. Cette erreur peut conduire à surestimer la valeur de $f_{\tilde{B}}$. Cependant nous verrons dans la partie V que pour $C_6F_6^+$ la valeur relative $f_{\tilde{B}}$ (HeI) / $f_{\tilde{B}}$ (NeI) calculée d'après les SPE est en assez bon accord avec celle calculée par une autre méthode.

IV.2.2. Spectres d'émission et efficacité de réponse du photomultiplicateur (f_{PM})

Les spectres d'émission des cations fluorobenzènes formés par impact électronique sont tracés sur la figure 2. Ils sont corrigés de la réponse du système de détection et sont semblables à ceux obtenus dans d'autres conditions d'excitation électronique [12]. Le facteur f_{PM} est calculé pour chaque cation à partir du spectre d'émission en utilisant la méthode du chapitre II. On suppose ainsi que le spectre d'émission des cations dans l'état $\tilde{B}$ formés par photoionisation (HeI ou NeI) est semblable à celui obtenu par impact électronique. Les valeurs calculées du facteur f_{PM} sont indiquées dans le tableau 2.

IV.2.3. Rendements quantiques de fluorescence $\phi(\tilde{B})$

Les valeurs expérimentales de $N_c/N_I \times A$ sont indiquées dans le tableau 2. Pour chaque cation, les mesures ont été faites avec deux sources différentes (HeI et NeI), et pour chaque source les mesures ont été réalisées au minimum 4 fois en faisant varier la pression du gaz (jusqu'à un facteur 4) et en faisant varier le champ électrique d'extraction de 20 V/cm à 100 V/cm. L'incertitude (tableau 2) sur la valeur de $N_c/N_I A$ est environ 10% et rend compte de la dispersion des mesures lorsqu'on fait varier les conditions expérimentales.

Les valeurs de $\phi(\tilde{B})$ du tableau 2 ont été calculées d'après la relation (7). Nous avons négligé la correction due au facteur de collection des ions parents et des ions fragments (voir chapitre II).

Tableau III.2 : Rendements quantiques de fluorescence

Cation	Excitation	Rapport de Branchement $f_{\tilde{B}} \times 10^2$ (a)	Efficacité de PM f_{PM}	$N_c(N_I A)^{-1} \times 10^2$	Rendement Quantique $\phi(\tilde{B})$
$C_6F_6^+$	HeI	2.45 ± 0.25 2.47 (b) 2.44 (c)	0.57 ± 0.03	0.61 ± 0.06	0.44 ± 0.10
	NeI	4.7 ± 0.5		1.0 ± 0.1	0.38 ± 0.09
$C_6F_5H^+$	HeI	2.10 ± 0.30 2.00 (b) 2.20 (c)	0.64 ± 0.03	0.71 ± 0.04	0.53 ± 0.13
	NeI	3.7 ± 0.5		0.98 ± 0.05	0.42 ± 0.11
1:2:3:4-$C_6F_4H_2^+$	HeI	3.2 ± 0.3	0.65 ± 0.03	0.98 ± 0.10	0.47 ± 0.12
	NeI	4.1 ± 0.4		1.1 ± 0.1	0.41 ± 0.10
1:2:3:5-$C_6F_4H_2^+$	HeI	3.1 ± 0.3	0.67 ± 0.04	1.1 ± 0.1	0.52 ± 0.10
	NeI	3.6 ± 0.4		1.2 ± 0.2	0.49 ± 0.15
1:2:4:5-$C_6F_4H_2^+$	HeI	2.6 ± 0.4	0.76 ± 0.04	0.46 ± 0.02	0.23 ± 0.06
	NeI	3.6 ± 0.4		0.51 ± 0.02	0.19 ± 0.04
1:3:5-$C_6F_3H_3^+$	HeI	3.52 ± 0.35 3.59 (d)	0.58 ± 0.03	2.1 ± 0.2	1.04 ± 0.26 (e)
	NeI	3.9 ± 0.4		2.9 ± 0.3	1.28 ± 0.32 (e)
1:3:5-$C_6F_3D_3^+$	HeI	voir 1:3:5-$C_6F_3H_3^+$	0.58 ± 0.03	2.9 ± 0.3	1.39 ± 0.35 (e)
	NeI			4.1 ± 0.4	1.80 ± 0.45 (e)
1:2:4-$C_6F_3H_3^+$	HeI	2.8 ± 0.6	0.75 ± 0.04	0.10 ± 0.01	0.05 ± 0.02
	NeI	3.4 ± 0.7		0.13 ± 0.01	0.05 ± 0.02
1:3-$C_6F_2H_4^+$	HeI	3.5 ± 1.5	0.60 ± 0.03	$(6.4 \pm 0.6) \times 10^{-3}$	0.003 ± 0.002
	NeI	4.3 ± 2		$(1.1 \pm 0.1) \times 10^{-2}$	0.004 ± 0.003

a) Sauf précision contraire les spectres photoélectroniques utilisés sont enregistrés à 90°.

b) Spectre photoélectronique à l'angle magique 54°44'.

c) Spectre photoélectronique de la réf. 39.

d) Spectre photoélectronique de la réf. 38.

e) Les rendements quantiques de fluorescence supérieurs à l'unité comprennent une contribution due à une cascade $\tilde{C} \rightarrow \tilde{B}$. Il en résulte que sans la cascade le rendement quantique avec HeI et NeI des deux cations 1,3,5 trifluorobenzène est égal à : $\phi(\tilde{B}) = 0{,}90 \pm 0{,}10$ (voir texte).

En effet, comme le montre la courbe de variation de f_I (fig. 7a du chapitre II) en fonction de la masse des ions, la variation de f_I est faible entre les ions fluorobenzènes parents et les ions fragments. Nous avons estimé qu'une telle correction reviendrait à multiplier $\emptyset(\tilde{B})$ par un facteur 1,10 environ. Cette correction est donc négligeable, compte tenu de l'incertitude expérimentale sur $\emptyset(\tilde{B})$ qui est d'environ 25%. Nous verrons cependant que pour des cations plus légers tels que $Cl-C{\equiv}C-H^+$ (chapitre IV) la variation de f_I n'est plus négligeable et la correction doit être faite.

On remarque que pour l'ensemble des cations fluorobenzènes (sauf 1,3,5 trifluorobenzène que nous discutons dans la suite) le rendement quantique de fluorescence $\emptyset(\tilde{B})$ est inférieur à l'unité et que les résultats obtenus avec la source He(I) et la source Ne(I) sont comparables. Dans le cas du 1,2,4 $C_6F_3H_3^+$ et du 1,3 $C_6F_2H_4^+$ il est plus difficile d'estimer le rapport de branchement $f_{\tilde{B}}$ car on remarque sur les spectres photoélectroniques (fig. 1) qu'il y a recouvrement partiel des états $\tilde{B}$ et $\tilde{C}$. L'incertitude sur la valeur de $f_{\tilde{B}}$ est d'environ 50% pour le 1,3 $C_6F_2H_4^+$. Le très faible rendement quantique de fluorescence de ce dernier cation ($\emptyset_{\tilde{B}} = 3\times10^{-3}$) correspond à une efficacité de fluorescence de 10^{-4} qui est voisine de la plus petite efficacité que nous pouvons mesurer avec le montage expérimental PIFCO. C'est pourquoi nous n'avons pas étudié les autres cations fluorobenzènes (difluorobenzène et monofluorobenzène) dont on peut penser que le rendement quantique de fluorescence est encore plus faible [15].

1,3,5 $C_6F_3H_3^+$ et 1,3,5 $C_6F_3D_3^+$:

On remarque dans le tableau 2 que les deux cations 1,3,5 trifluorobenzènes ont un rendement quantique de fluorescence supérieur à l'unité et fortement marqué par un effet isotopique.

On ne peut rendre compte du rendement quantique supérieur à l'unité que de deux façons : ou bien il y a d'autres états électroniques que l'état $\tilde{B}$ qui fluorescent ou bien il y a plus d'ions formés dans l'état $\tilde{B}$ qu'on n'en compte dans le spectre photoélectrique .

Dans la première hypothèse, on pourrait avoir une émission à partir de l'état $\tilde{C}$. Dans la région d'émission (400-600 nm voir Fig. 2) on ne peut pas avoir d'émission $\tilde{C} \rightarrow \tilde{B}$. L'émission à partir de $\tilde{C}$ serait donc une émission de $\tilde{C}$ vers les niveaux vibrationnels très élevés de $\tilde{X}$ qui donnerait lieu à une large bande non résolue dans la région 400-600 nm du spectre d'émission. Bien que la transition dipolaire $\tilde{C} \rightarrow \tilde{X}$ soit interdite, on ne peut pas exclure complètement cette possibilité.

La deuxième hypothèse implique qu'il existe un processus de peuplement de l'état $\tilde{B}$ autre que la formation par ionisation des cations dans l'état $\tilde{B}$ dont la proportion est donnée par le rapport de branchement $f_{\tilde{B}}$. On remarque sur la fig. 1 que les états du cation 1,3,5 $C_6F_3H_3^+$ au dessus de l'état $\tilde{B}$ formés par les sources HeI et NeI, sont principalement contenus dans la bande comprise entre 13,2 et 15 eV. Pour l'instant nous désignons par $\tilde{C}$ l'ensemble des états compris dans cette bande. Nous verrons dans la partie V qu'il y a en fait deux états électroniques compris dans cette bande. Dans la deuxième hypothèse on envisage donc un peuplement de l'état $\tilde{B}$ à partir de l'état $\tilde{C}$. Comme la transition dipolaire $\tilde{C} \rightarrow \tilde{B}$ est interdite, on suppose que l'état $\tilde{C}$ se transforme par un processus non radiatif et irréversible en états vibrationnels de $\tilde{B}$ isoénergétiques avec l'état $\tilde{C}$ de départ. Nous verrons dans la partie V une mise en évidence directe de l'émission de fluorescence en coïncidence avec l'état $\tilde{C}$.

D'autre part des expériences de coïncidences photon-photoélectron [16, 40] ont également mis en évidence l'émission de fluorescence quelquepart dans la région 165-600 nm en coïncidence avec l'état $\tilde{C}$ du 1,3,5 trifluorobenzène. Un processus comparable, mais négligeable par rapport à l'émission de l'état $\tilde{B}$, a été mis en évidence pour d'autres cations fluorobenzènes [16, 40].

Le peuplement de l'état $\tilde{B}$ par une transition non radiative $\tilde{C} \rightarrow \tilde{B}$ explique pourquoi le rendement quantique apparent des deux cations 1,3,5 trifluorobenzène est plus grand avec la source NeI qu'avec la source HeI. En effet la fig. 1 montre que pour le NeI la population relative de l'état $\tilde{C}$ est plus grande que celle obtenue avec la source HeI, ce qui augmente la valeur apparente de $\emptyset(\tilde{B})$.

Les valeurs des rapports de branchement de l'état $\tilde{B}$ et de l'état $\tilde{C}$ des cations 1,3,5 trifluorobenzène calculées d'après les SPE sont les suivantes :

HeI : $f_{\tilde{B}} = 3,5 \times 10^{-2}$, $f_{\tilde{C}} = 26,5 \times 10^{-2}$

NeI : $f_{\tilde{B}} = 3,9 \times 10^{-2}$, $f_{\tilde{C}} = 60 \times 10^{-2}$

A partir des résultats obtenus avec les deux sources HeI et NeI on peut déduire pour chacun des cations 1,3,5 trifluorobenzènes la valeur réelle du rendement quantique de fluorescence de l'état $\tilde{B}$, $\phi(\tilde{B})$ et de l'état $\tilde{C}$, $\phi(\tilde{C})$. Le rendement quantique $\phi(\tilde{C})$ est le nombre de photons émis au terme du processus $\tilde{C} \xrightarrow{nr} \tilde{B} \xrightarrow{r} \tilde{X}$ et rapporté au nombre d'ions dans l'état $\tilde{C}$. Le processus $\tilde{C} \xrightarrow{nr} \tilde{B}$ est non radiatif, le processus $\tilde{B} \xrightarrow{r} \tilde{X}$ est radiatif.

En effet pour chacun des deux isotopes on a les deux relations suivantes :

$$\phi(\tilde{B}) \times f_{\tilde{B}}(HeI) + \phi(\tilde{C})\, f_{\tilde{C}}(HeI) = \frac{N_C \times N_I}{A x f_{PM}}(HeI) \qquad (8)$$

$$\phi(\tilde{B}) \times f_{\tilde{B}}(NeI) + \phi(\tilde{C})\, f_{\tilde{C}}(NeI) = \frac{N_C \times N_I}{A x f_{PM}}(NeI) \qquad (9)$$

De ces relations on déduit que :

pour 1,3,5 $C_6F_3H_3^+$: $\phi(\tilde{B}) = 0,81 \pm 0,20$ $\phi(\tilde{C}) = 0,031$

pour 1,3,5 $C_6F_3D_3^+$: $\phi(\tilde{B}) = 0,99 \pm 0,15$ $\phi(\tilde{C}) = 0,053$

Nous verrons dans le chapitre IV.3 que les deux isotopes ont la même durée de vie . Ceci indique que la substitution isotopique ne modifie pas les transitions non radiatives de l'état $\tilde{B}$. On s'attend donc à ce que la valeur de $\phi(\tilde{B})$ soit la même pour les deux isotopes. Dans ce cas, on obtient d'après les résultats précédents :

1,3,5 $C_6F_3H_3^+$: $\phi(\tilde{B}) = 0,90 \pm 0,10$; $\phi(\tilde{C}) = 0,031$

1,3,5 $C_6F_3D_3^+$: $\phi(\tilde{B}) = 0,90 \pm 0,10$; $\phi(\tilde{C}) = 0,053$

On montre dans le tableau 3, la comparaison des rendements quantiques de fluorescence obtenus par différentes méthodes.

Les colonnes 2 et 3 montrent les valeurs de $\phi(\tilde{B})$ obtenues par la méthode PIFCO (voir le détail de ces valeurs tableau 2). Dans la colonne 4 on a les valeurs de $\phi(\tilde{B}_{(v=o)})$ pour le niveau v=o de l'état $\tilde{B}$ sélectionné avec une résolution d'environ 100 meV [40]. Pour les trois cations $C_6F_6^+$, 1,2,4,5 $C_6F_4H_2^+$ et 1,3,5 $C_6F_3H_3^+$ pour lesquels MAIER et THOMMEN [40] ont mesuré $\phi(\tilde{B}_{(v)})$ en fonction de l'énergie de vibration, nous avons calculé la valeur moyenne de $\phi(\tilde{B})$ en pondérant les valeurs de $\phi(\tilde{B}_{(v)})$ par la population des niveaux vibrationnels de l'état $\tilde{B}$ décrite par le spectre photoélectronique (fig. 1). Ces résultats sont dans la colonne 5. La colonne 6 comporte les valeurs de $\phi(\tilde{B}_{(v=o)})$ obtenues par la méthode des coïncidences photon de fluorescence-photoélectron de seuil avec une résolution d'environ 45 meV. Les résultats de la colonne 7 sont les valeurs de $\phi(\tilde{B})$ obtenues par la méthode précédente et moyennées sur les niveaux vibrationnels de $\tilde{B}$ (comme pour la colonne 5). Les résultats des colonnes 5 et 7 sont décrits en détail dans la partie V de ce chapitre. Nous verrons dans cette partie pourquoi la valeur moyenne du rendement quantique $\phi(\tilde{B})$ est inférieure (sauf pour le 1,3,5 trifluorobenzène) à la valeur de $\phi(\tilde{B}_{(v=o)})$.

Dans le cas du $C_6F_6^+$ la valeur 0,87 en colonne 5 surestime probablement la valeur de $\phi(\tilde{B})$ car pour calculer cette valeur on n'a pas tenu compte de la variation de $\phi(\tilde{B}_{(v)})$ en fonction des différents modes de vibration excités dans l'état $\tilde{B}$. La valeur 0,65 en colonne 7 a été calculée en tenant compte de cette variation de $\phi(\tilde{B}_{(v)})$. (Voir article n°1 de la partie V).

On constate que les valeurs obtenues par la méthode PIFCO, $\phi(\tilde{B}) = 0,38$ et $\phi(\tilde{B}) = 0,44$ sousestiment la valeur de $\phi(\tilde{B})$, si on prend comme référence la valeur précédente 0,65. Cette sousestimation (qui est plus marquée avec la source NeI) est probablement due à une surestimation du rapport de branchement $f_{\tilde{B}}$ et au fait qu'on n'a pas tenu compte du facteur de correction (de 1,10) pour la variation du facteur de détection des ions suivant leur masse (voir précédemment).

Dans le cas du cation 1,3,5 $C_6F_3H_3^+$, il n'y a pas de différence notable entre les valeurs de $\phi(\tilde{B})$ obtenues par les différentes méthodes.

Tableau III.3 : Comparaison des rendements quantiques de fluorescence obtenus par différentes méthodes.

Cation	$\tilde{\phi}(B)_{NeI}$ a)	$\tilde{\phi}(B)_{HeI}$ b)	$\tilde{\phi}(B_{v=o})$ c)	$\tilde{\phi}(B)$ d)	$\tilde{\phi}(B_{v=o})$ e)	$\tilde{\phi}(B)$ f)
$C_6F_6^+$	0,38 ±0,09	0,44 ±0,10	1,00 ±0,05	0,87	1,07±0,10	0,65
$C_6F_5H^+$	0,42 ±0,11	0,53 ±0,13	0,98 ±0,05			
1,2,3,4 $C_6F_4H_2^+$	0,41 ±0,10	0,47 ±0,12	0,90 ±0,05			
1,2,3,5 $C_6F_4H_2^+$	0,49 ±0,15	0,52 ±0,10	0,99 ±0,05			
1,2,4,5 $C_6F_4H_2^+$	0,19 ±0,04	0,23 ±0,06	0,61 ±0,03	0,39		
1,3,5 $C_6F_3H_3^+$	0,90 ±0,10	0,90 ±0,10	1,00 ±0,05	1,00±0,05	0,99±0,10	0,96±0,10
1,3,5 $C_6F_3D_3^+$	0,90 ±0,10	0,90 ±0,10	1,03 ±0,05			
1,2,4 $C_6F_3H_3^+$	0,05 ±0,02	0,05 ±0,02	0,14 ±0,01			
1,3 $C_6F_2H_4^+$	0,003±0,002	0,004±0,003	0,006±0,002			

a) Méthode PIFCO, source NeI (voir table 2) ; DUJARDIN et al [13]

b) Même chose que a), mais avec une source HeI

c) Rendement quantique du niveau $\tilde{B}(v=o)$ obtenu par la méthode des coïncidences photon de fluorescence-photoélectron ; MAIER et THOMMEN [40]

d) Même méthode que c), le rendement quantique est moyenné sur les différents niveaux vibrationnels de $\tilde{B}$ (voir texte)

e) Rendement quantique de $\tilde{B}(v=o)$ par la méthode de coïncidence photon de fluorescence-photoélectron de seuil, voir article n°1 de la partie V ; DUJARDIN et al [41]

f) Même méthode que e), le rendement quantique est moyenné sur les différents niveaux vibrationnels de $\tilde{B}$ (voir texte).

IV.3. Durées de vie $\tau_{\tilde{B}}$ de l'état $\tilde{B}$

Les durées de vie sont déterminées à l'aide de la méthode décrite au chapitre II. Les valeurs obtenues pour les différents cations sont indiquées dans les colonnes 4 et 5 du tableau 4 avec respectivement une source HeI et une source NeI. Dans chaque cas la courbe de décroissance de la fluorescence en fonction du temps peut être ajustée par une courbe exponentielle avec un coefficient de qualité voisin de l'unité. La courbe de décroissance expérimentale et la courbe calculée pour le 1,3,5 $C_6F_3D_3^+$ sont montrées comme exemple dans le chapitre II (fig. 8).

Pour les durées de vie les plus longues, l'incertitude est de 10%. Elle est due principalement à l'incertitude de l'évaluation du fond des fausses coïncidences dans le spectre de coïncidences.

Pour les durées de vie plus courtes (< 20 ns) l'incertitude est due à la limitation de la partie de la courbe qu'on peut utiliser pour mesurer la durée de vie. Pour le 1,3 $C_6F_2H_4^+$ la durée de vie est trop courte pour être mesurée par cette méthode. Les résultats des colonnes 4 et 5 montrent que la durée de vie mesurée est la même avec les deux sources HeI et NeI.

On compare dans le tableau 4 les durées de vie obtenues par différentes méthodes :

- Colonne 2 : les ions sont produits à l'aide d'un canon à électron pulsé (30 eV). Les spectres d'émission sont analysés à l'aide d'un monochromateur et les durées de vie sont celles obtenues pour la bande d'émission 0_0^0 de la transition $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$.
- Colonnes 3 et 6 : les ions sont produits par une source HeI et les durées de vie des niveaux sélectionnés en énergie par détection des photoélectrons sont déterminés par coincidences photon de fluorescence-photoélectron. Les durées de vie sont celles du niveau $\tilde{B}(v=o)$.
- Colonne 7 : ce sont les durées de vie des niveaux $\tilde{B}(v=o)$ déterminées par la méthode des coïncidences photon de fluorescence-photoélectron de seuil. Nous examinerons ces résultats en détail dans la partie V de ce chapitre.

On constate que les résultats du tableau 4 obtenus par différentes méthodes sont en bon accord entre eux.

Tableau III.4 : Durées de vie $\tau_{\tilde{B}}$ (en nanosecondes) de l'état $\tilde{B}$ des cations fluorobenzènes

Cation	Impact électronique 30 eV réf [15] bande 0^0_0	Coïncidences hν-e⁻ [16] $\tilde{B}(v=o)$	Coïncidences hν-ions		Coïncidences hν-e⁻ [40] $\tilde{B}(v=o)$	Coïncidences hν-e⁻ de seuil $\tilde{B}(v=o)$ [41]
			HeI	NeI		
$C_6F_6^+$	48 ± 2	51 ± 4	53 ± 5	56 ± 5	49 ± 3	49 ± 2
$C_6F_5H^+$	47 ± 2	53 ± 2	52 ± 5	50 ± 5	48 ± 3	
1,2,3,4 $C_6F_4H_2^+$	50 ± 2	57 ± 3	52 ± 3	50 ± 3	50 ± 3	
1,2,3,5 $C_6F_4H_2^+$	50 ± 2	57 ± 1	53 ± 3	53 ± 3	50 ± 3	
1,2,4,5 $C_6F_4H_2^+$	30 ± 2	37 ± 2	35 ± 3	36 ± 3	32 ± 2	
1,3,5 $C_6F_3H_3^+$	58 ± 2	64 ± 2	57 ± 4	56 ± 4	59 ± 3	54,9 ± 2,2
1,3,5 $C_6F_3D_3^+$	-	-	57 ± 2 [a]	58 ± 2	58 ± 3	
1,2,4 $C_6F_3H_3^+$	10 ± 2	< 20	16 ± 5	20 ± 10	< 15	
1,3 $C_6F_2H_4^+$	< 6	-	< 10	< 10	< 15	

a) avec une excitation à 822 Å, on trouve également $\tau_{\tilde{B}}$ = 57 ± 2 ns

IV.4. Fragmentation des cations fluorobenzènes

Les enregistrements des coïncidences photoélectron-photoion permettent de déterminer un spectre de masse, par temps de vol, des ions formés par photoionisation. Notons que nous enregistrons les coïncidences entre tous les photoélectrons et tous les photoions. Or, nous avons vu au chapitre II que les facteurs de collection f_I et f_{e^-} des ions et des électrons dépendent respectivement de la masse des ions et de l'énergie cinétique des électrons. Il en résulte que les résultats obtenus par cette méthode ne sont que semi-quantitatifs. Dans la suite nous exposons les résultats de la fragmentation de $C_6F_6^+$ choisi comme un exemple caractéristique de la fragmentation des cations fluorobenzènes.

On montre dans le tableau 5 les potentiels d'apparition des ions fragments et l'abondance relative des ions produits avec une source HeI (21,2 eV) et NeI (16,85 eV). On compare dans ce tableau les résultats obtenus par photoionisation et par impact électronique.

Avec la source HeI, les ions détectés ont des potentiels d'apparition (PA) inférieurs à 21,2 eV et les ions CF_3^+ et $C_4F_2^+$, qui ont un PA $< 21,2$ eV ne sont pas détectés ($\lesssim 1\%$). Avec la source NeI on observe une proportion importante d'ions $C_6F_5^+$ (7%), ce qui indique que le PA correspondant doit être inférieur à 16,85 eV.

Les figures 3 et 4 montrent les spectres de temps de vol des ions obtenus respectivement avec une source HeI et une source NeI. On observe que le pic de l'ion parent $C_6F_6^+$ est le moins large. Sa largeur correspond à la dispersion du temps du temps de vol due à l'énergie cinétique des molécules C_6F_6 dans le jet gazeux. Les pics des ions fragments sont plus larges et leur largeur est due à l'énergie cinétique des molécules C_6F_6 dans le jet gazeux et à l'énergie cinétique que l'ion fragment emporte au cours du processus de dissociation.

On constate que les pics des ions fragments sont symétriques, sauf pour l'ion $C_5F_3^+$. Dans l'encadré des figures 3 et 4 on observe la forme dissymétrique des pics de $C_5F_3^+$ formé avec une source HeI et NeI. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées pour rendre compte de cette dissymétrie.

Tableau III.5 : Potentiels d'apparition et abondances relatives des ions formés par excitation de C_6F_6 à l'aide de différentes sources. Les abondances relatives sont données en pourcentages du nombre total des ions formés

Potentiel d'apparition		Cation	Impact électronique		Photoionisation (ce travail)	
ref [42]	ref [43]		70eV [42]	30eV [43]	HeI (21,2eV)	NeI (16,85eV)
9,9±0,2	9,9±0,1	$C_6F_6^+$	37	15	9	61
15,8±0,2	15,8±0,1	$C_5F_3^+$	17	12,5	34	19
16,1±0,3	16,4±0,2	$C_5F_4^+$	3	5	9	10
16,8±0,3	17,1±0,2	$C_3F_3^+$	7	7	5	0
16,9±0,3	17,2±0,2	$C_6F_5^+$	4	5	19	7
17,2±0,2	16,4±0,2	$C_5F_5^+$	5	6	16	0
17,3±0,3	18,3±0,1	CF^+	15	14	4	0
18,9±0,5	15,8±0,1	$C_3F_2^+$	2	2	3	0
19,8±1	15,3±0,5	CF_3^+	1	6	0	0
20,2±1	19,8±0,5	$C_4F_2^+$	1	1,5	0	0
24,3±1	20,7±0,5	$C_5F_2^+$	2	2,5	0	0
25,9±1	-	C_3F^+	1	0,5	0	0
29,0±0,5	-	C_5F^+	2	0,5	0	0
29,2±0,5	-	F^+	1	0	0	0

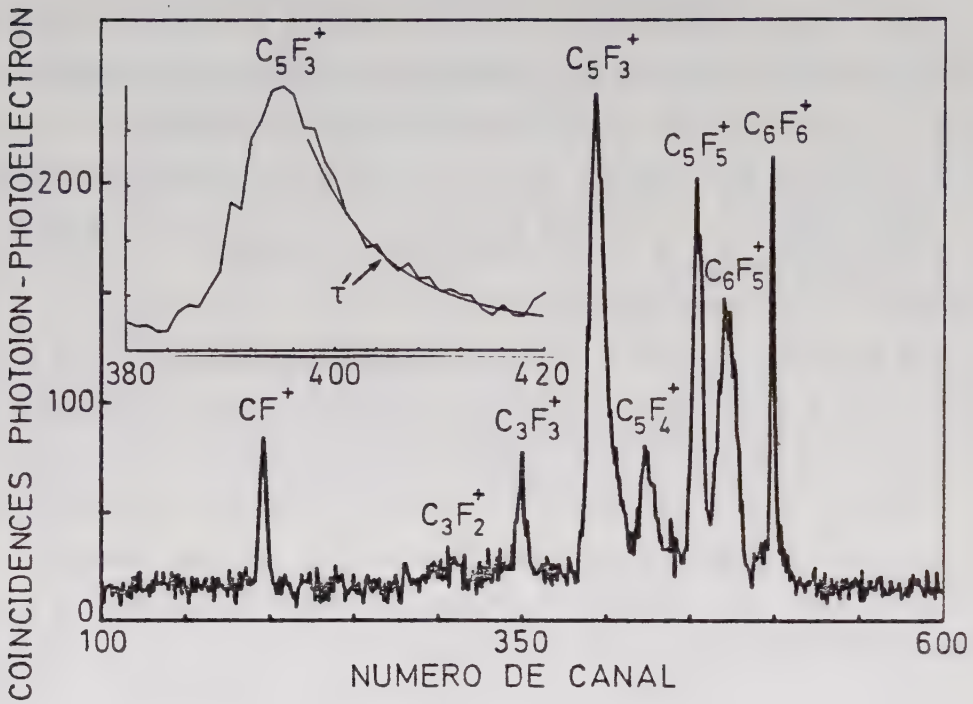


Figure III.3 : Spectre de temps de vol des ions formés par photoionisation de C_6F_6 avec une source HeI (21,2 eV)

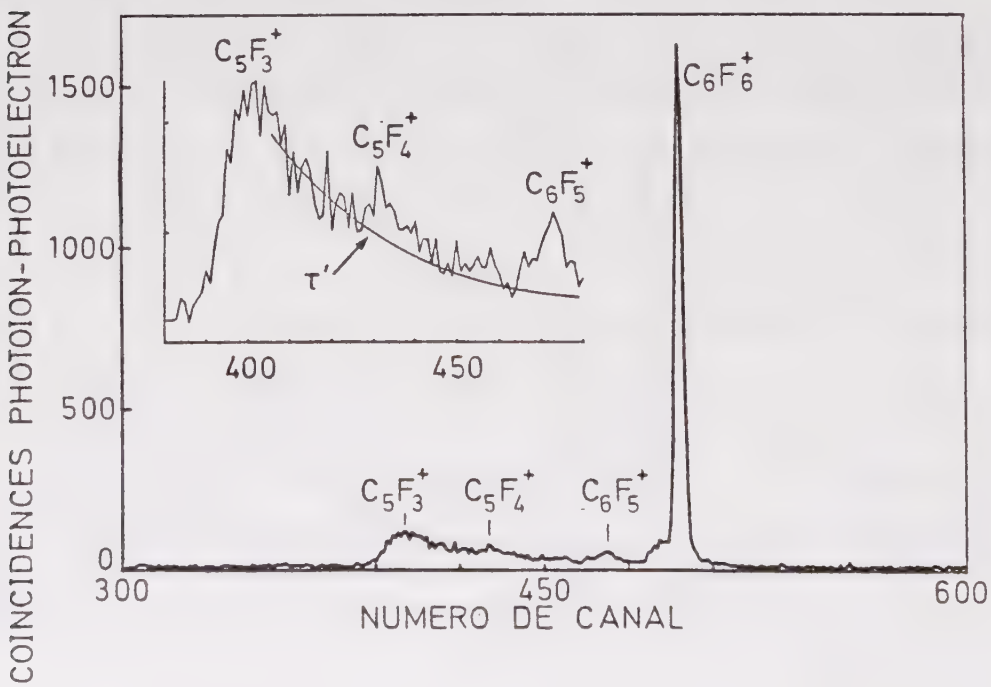


Figure III.4 : Spectre de temps de vol des ions formés par photoionisation de C_6F_6 avec une source NeI (16,85 eV)

a) Première hypothèse : la dissymétrie peut être due à la superposition de pics qui ne seraient pas résolus. Les ions qui ont des masses voisines de celle de $C_5F_3^+$ sont : $C_6F_3^+$, $C_4F_4^+$ et $C_2F_5^+$. Mais ces ions n'ont pas été observés dans les expériences d'impact électronique à 70 eV [42] qui ont une meilleure résolution en masse. Cette hypothèse est donc peu probable.

b) Deuxième hypothèse : la dissymétrie peut être due à une anisotropie de la dissociation. Cependant on s'attend à ce que l'effet d'une éventuelle anisotropie soit faible dans cette expérience, car le champ électrique d'extraction des électrons est important (≃ 100V/cm). Dans ces conditions on extrait des photoélectrons émis dans toutes les directions et l'effet d'une éventuelle anisotropie de la dissociation doit donc être masqué.

c) Troisième hypothèse : l'hypothèse la plus probable est que la dissymétrie du pic de $C_5F_3^+$ soit due à une prédissociation lente de $C_6F_6^+ \rightarrow C_5F_3^+ + CF_3$. Si la durée de vie de cette prédissociation est τ_p, le pic de $C_5F_3^+$ doit décroître vers les temps longs de façon exponentielle avec une constante de temps $\tau' = \tau_p(1-m'/m)$. m et m' sont respectivement la masse de l'ion parent $C_6F_6^+$ et de l'ion fragment $C_5F_3^+$. Les durées de vie de prédissociation $C_6F_6^+ \rightarrow C_5F_3^+ + CF_3$ déduites des figures 3 et 4 sont respectivement 230 ns (HeI) et 340 ns (NeI). Les vitesses de prédissociation correspondantes sont $k_p = 4{,}35 \times 10^6\ s^{-1}$ et $2{,}94 \times 10^6\ s^{-1}$.

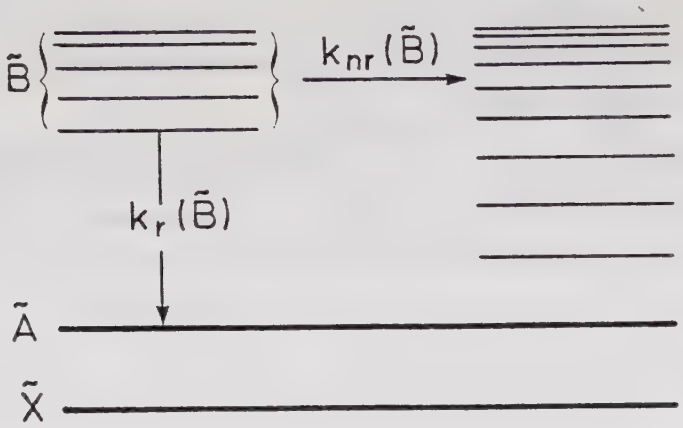
Nous avons observé le même phénomène de prédissociation lente pour $C_6F_{6-n}H_n^+ \rightarrow C_5F_{3-n}^+$ avec n = 0, 1, 2.

Pour comprendre le mécanisme de fragmentation des fluorobenzènes il serait nécessaire d'étudier l'intensité de production des fragments et la vitesse de dissociation en fonction de l'énergie des niveaux initiaux des cations parents. On peut s'attendre, comme dans le cas des isomères du cation benzène $C_6H_6^+$ étudiés en détail par BAER et al [44], à trouver une dissociation qui suit le modèle statistique où l'énergie initiale du cation parent est redistribuée en énergie vibrationnelle de l'état électronique fondamental avant la dissociation.

IV.5. Discussion des TENR : loi de "l'écart d'énergie"

IV.5.1. Constantes de vitesse des transitions radiatives et non radiatives

Nous avons montré dans la partie III.2.2 que le modèle le plus simple qui rend compte de l'évolution des cations fluorobenzènes initialement dans l'état électronique $\tilde{B}$ est le suivant :



Suivant les relations (1) du paragraphe III.1.1 les constantes de vitesse radiative et non radiative $k_r(\tilde{B})$ et $k_{nr}(\tilde{B})$ sont reliées à la durée de vie $\tau_{\tilde{B}}$ et au rendement quantique de fluorescence $\phi(\tilde{B})$ de l'état $\tilde{B}$ par les relations suivantes :

$$k_r(\tilde{B}) = \phi(\tilde{B}) / \tau_{\tilde{B}}$$
$$k_{nr}(\tilde{B}) = (1 - \phi(\tilde{B})) / \tau_{\tilde{B}} \qquad (1)$$

La constante radiative est la somme des constantes radiatives des transitions $\tilde{B} \rightarrow \tilde{A}$ et $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$. La constante $k_{nr}(\tilde{B})$ représente également la somme des constantes des transitions non radiatives vers les niveaux vibrationnels de $\tilde{A}$ et de $\tilde{X}$. Nous verrons dans le paragraphe suivant que la constante non radiative est une fonction exponentiellement décroissante de l'écart d'énergie électronique entre les deux états électroniques

couplés. Comme l'écart d'énergie entre $\tilde{B}$ et $\tilde{X}$ est plus grand que celui entre $\tilde{B}$ et $\tilde{A}$, on peut en première approximation négliger le couplage $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ devant le couplage $\tilde{B}$-$\tilde{A}$ lorsque l'état électronique fondamental est non dégénéré (voir plus loin la validité de cette approximation).

Nous avons rassemblé dans le tableau 5, pour chaque cation fluorobenzène étudié, les constantes $k_r(\tilde{B})$ et $k_{nr}(\tilde{B})$ déduites des valeurs de $\tau_{\tilde{B}}$ et $\emptyset(\tilde{B})$ obtenues avec la source HeI (tableaux 3 et 4). On trouve avec la source NeI des valeurs semblables de k_r et k_{nr}. Dans la dernière colonne du tableau 5 nous avons noté les valeurs de l'écart d'énergie électronique $E_o = E_{\tilde{B}} - E_{\tilde{A}}$ entre les états $\tilde{B}$ et $\tilde{A}$, déduites des spectres photoélectroniques et des spectres d'émission des cations fluorobenzènes.

On remarque que $k_r(\tilde{B})$ varie peu d'un cation à l'autre excepté pour 1,2,4 $C_6F_3H_3^+$ et 1,3 $C_6F_2H_4^+$. (Nous verrons dans le paragraphe IV.5.3 que l'influence d'un couplage entre les états $\tilde{B}$ et $\tilde{C}$ doit être considérée pour ces deux derniers cations).

La variation de $k_{nr}(\tilde{B})$ en fonction de E_o est représentée sur la figure 5. La droite tracée sur cette figure représente une décroissance exponentielle en fonction de E_o. On constate que $k_{nr}(\tilde{B})$ a une tendance générale à suivre la variation tracée par cette droite avec un certain nombre de déviations par rapport à celle-ci.

Après avoir examiné dans le paragraphe suivant le calcul des constantes non radiatives en fonction de l'écart d'énergie E_o, nous discuterons dans le paragraphe IV.5.3 la comparaison entre les résultats expérimentaux et l'expression théorique des constantes non radiatives.

IV.5.2. Loi de l'écart en énergie ou "energy gap law"

La loi de l'écart en énergie ou "energy gap law" a pour objet de définir la variation de la constante non radiative k_{nr} en fonction de l'écart d'énergie électronique E_o entre les deux états couplés dans le cas des "grosses molécules". Les études théoriques sur ce sujet ont été nombreuses dans les années 1970-80. Dans le même temps il y eut

Tableau III.5 : Constantes de vitesse des transitions radiatives et non radiatives à partir de l'état $\tilde{B}$ des cations fluorobenzènes formés avec une source d'excitation HeI

Cation	$k_r(\tilde{B})$ ($10^6 s^{-1}$)	$k_{nr}(\tilde{B})$ ($10^6 s^{-1}$)	$E_o = E_{\tilde{B}} - E_{\tilde{A}}$ (eV)
$C_6F_6^+$	8,3 ± 2,7	10,6 ± 3,4	2,68±0,02(a,b,c,d)
$C_6F_5H^+$	10,2 ± 3,3	9,0 ± 2,9	2,40 (c)
1,2,3,4-$C_6F_4H_2^+$	9,0 ± 3,0	10,2 ± 2,9	2,57±0,03(b,c)
1,2,3,5-$C_6F_4H_2^+$	9,8 ± 2,8	9,1 ± 2,6	2,47±0,03(b,c)
1,2,4,5-$C_6F_4H_2^+$	6,6 ± 2,3	22,0 ± 3,6	2,31 (b,c)
1,3,5-$C_6F_3H_3^+$	15,8 ± 2,9	$1,8^{+1,9}_{-1,8}$	2,71±0,02(a,b,c,d)
1,2,4-$C_6F_3H_3^+$	3,1 ± 2,8	59 ± 20	2,21 (c)
1,3-$C_6F_2H_4^+$	> 0,3	> 100	2,45±0,11(b,c)

a) voir partie V - b) réf. 45 - c) réf. 10 - d) réf. 12

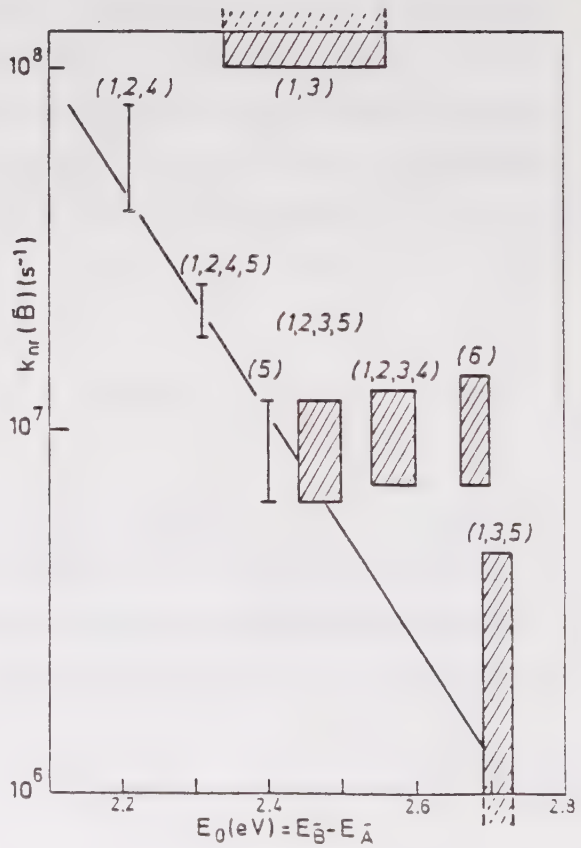


Figure III.5 : Variation de $k_{nr}(\tilde{B})$ en fonction de l'écart d'énergie électronique E_o entre les états $\tilde{B}$ et $\tilde{A}$. Les cations fluorobenzènes sont indiqués par le nombre (5;6) ou la position (ex:1,2,4) des atomes de fluor autour du cycle benzénique

très peu d'études expérimentales de cette loi ; SIEBRAND [46] a rassemblé les données sur les constantes non radiatives $T_1 \rightarrow S_0$ d'une série d'hydrocarbures aromatiques en phase condensée et MURATA et al [47] ont étudié la constante non radiative $S_2 \rightarrow S_1$ d'une série de dérivés substitués de l'azulène.

Parmi les différentes méthodes utilisées pour calculer la constante non radiative la plus simple est la méthode du nombre de quanta non entier (NION, non integral occupation number) développée par KUHN, HELLER et GELBART [48]. Nous détaillerons cette méthode dans la partie V de ce chapitre et dans l'appendice n° 2. Nous appliquons ici cette méthode de manière simplifiée pour établir la loi de l'écart en énergie.

Si nous appliquons l'expression (6) de la constante non radiative $k_{s\to\ell}$ (voir partie III.3.2) au cas où l'état initial (m) est le niveau vibrationnel zéro de l'état électronique S et où il n'y a qu'un seul mode accepteur noté 1, nous obtenons la relation suivante :

$$k_{s\ell}(m=0) = \frac{2\Pi}{\hbar}\,\beta_{s\ell}^2 \sum_{n_1} |\,<0|n_1>\,|^2\,\delta\,(E_o - n_1\hbar\omega_1^{(\ell)}) \qquad (10)$$

On peut remplacer la sommation sur n_1 par une intégrale sur n_1, dans le cas où l'état final est considéré comme un continuum.

$$k_{s\ell}(m=0) = \frac{2\Pi}{\hbar}\,\beta_{s_1}^2 \int_o^\infty dn_1\,|\,<0\,|\,n_1>\,|^2\,\delta\,(E_o - n_1\hbar\omega_1^{(\ell)}) \qquad (11)$$

$$k_{s\ell}(m=0) = \frac{2\Pi}{\hbar^2\omega_1^{(\ell)}}\,\beta_{s\ell}^2\,|\,<0\,|\,n_1>\,|^2_{n_1 = \frac{E_o}{\hbar\omega_1^{(\ell)}}} \qquad (12)$$

L'expression (12) comporte un facteur F.C. pour un nombre quantique $n_1 = \frac{E_o}{\hbar\omega_1^{(\ell)}}$ qui n'est pas entier. Cette notion est définie par une généralisation des facteurs F.C. habituels [48] (Appendice n° 3). Si le mode accepteur est un mode harmonique sans changement de fréquence

($\omega_1^{(s)} = \omega_1^{(\ell)}$) et avec un déplacement réduit x_1 de la coordonnée normale ($x_1 = \frac{M\omega_1}{2\hbar}(Q_{eq}^{(s)} - Q_{eq}^{(\ell)})^2$) le facteur F.C. généralisé à n_1 non entier s'écrit :

$$|<0|n_1>|^2_{n_1=\frac{E_o}{\hbar\omega_1}} = \frac{e^{-x_1}\, x_1^{n_1}}{\Gamma(1+n_1)} \qquad (13)$$

Comme $E_o >> \hbar\omega_1$, en utilisant la formule de STIRLING on obtient :

$$\Gamma(1+n_1) = \sqrt{2\Pi}\; e^{-(n_1+1)}\; (n_1+\tfrac{1}{2})^{\,Ln(1+n_1)}\; e$$

$$\simeq \sqrt{2\Pi}\; e^{\,n_1(Ln(n_1)-1)} \times \sqrt{n_1}$$

et

$$\boxed{k_{s\ell}(m=0) = \frac{\beta_{s\ell}^2}{\hbar^2\omega_i} \times \sqrt{\frac{2\Pi\hbar\omega_1}{E_o}} \times e^{-x_1} \times e^{-\gamma\frac{E_o}{\hbar\omega_1}}} \qquad (14)$$

avec $\gamma = Ln\left(\frac{E_o}{\hbar\omega_1 x_1}\right) - 1$

FREED [35] a montré que dans le cas plus général où il y a plusieurs modes accepteurs, avec changement de fréquence entre l'état (s) et l'état (ℓ), on obtient une expression de $k_{s\ell}$ semblable à l'expression (14) avec une constante γ qui s'exprime différemment et dans laquelle le mode 1 est le mode dont la fréquence est maximum.

L'expression (14) de $k_{s\ell}$ en fonction de E_o comprend une partie $\beta_{s\ell}^2$ non explicitée et une partie vibrationnelle détaillée dans le calcul précédent.

Nous avons remarqué dans le paragraphe IV.5.1 que la constante radiative varie peu d'un cation fluorobenzène à l'autre. Cette constante radiative est principalement déterminée par la partie électronique

du couplage radiatif $\tilde{B} \rightarrow \tilde{A}, \tilde{X}$. Nous supposons que la partie électronique du couplage non radiatif $\tilde{B} \rightarrow \tilde{A}, \tilde{X}$ varie également peu en fonction de E_o d'un cation fluorobenzène à l'autre. On remarque d'autre part que les termes γ et $\frac{1}{\sqrt{E_o}}$ de la partie vibrationnelle de $k_{s\ell}$ varient moins en fonction de E_o que le terme exponentiel. Il en résulte que la variation de la constante non radiative $k_{s\ell}$ en fonction de E_o est déterminée principalement par la partie vibrationnelle du couplage non radiatif et est représentée par une fonction exponentiellement décroissante de E_o.

IV.5.3. Discussion

Lorsqu'on examine les valeurs des constantes non radiatives du tableau 5 et de la figure 5, on constate qu'il y a deux facteurs principaux qui permettent de rendre compte de la variation de $k_{nr}(\tilde{B})$ parmi les différents cations fluorobenzènes.

a) L'influence de l'écart d'énergie électronique E_o :

On a observé sur la figure 5 que les valeurs de $k_{nr}(\tilde{B})$ obtenues pour un certain nombre de cations fluorobenzènes (1,2,4 ; 1,2,4,5 ; 5 ; 1,2,3,5 ; 1,3,5) décroissent exponentiellement en fonction de E_o. Cette variation de $k_{nr}(\tilde{B})$ est conforme à la loi de l'écart d'énergie que nous avons établi dans le paragraphe précédent.

On constate également certaines déviations par rapport à cette loi. Ceci indique que d'autres facteurs peuvent influencer les valeurs de $k_{nr}(\tilde{B})$. Dans le cas des 4 cations (5), (1,2,3,5), (1,2,3,4) et (6) on remarque que la déviation par rapport à la droite de la figure 5 est d'autant plus important que l'écart d'énergie électronique $E_{\tilde{A}-\tilde{X}}$ entre les états $\tilde{A}$ et $\tilde{X}$ est faible. Les données du tableau 1 montrent en effet que $E_{\tilde{A}-\tilde{X}}$ est égal pour (5), (1,2,3,5), (1,2,3,4) et (6) respectivement à 0,46 ev ; 0,44 eV ; 0,2 ev et 0 eV.

Nous rappelons que nous avons considéré pour étudier la loi de l'écart d'énergie que le couplage de l'état $\tilde{B}$ avec l'état $\tilde{X}$ est négligeable devant celui de l'état $\tilde{A}$ lorsque l'écart d'énergie $E_{\tilde{B}-\tilde{X}}$ est supérieur à l'écart d'énergie $E_{\tilde{B}-\tilde{A}}$. Ceci n'est plus vrai lorsque l'écart

$E_{A-X}^{\sim\sim}$ est trop faible, comme c'est le cas pour (1,2,3,4) et (6). On peut donc considérer que pour les quatre cations (5), (1,2,3,5), (1,2,3,4) et (6) la déviation par rapport à la loi de l'écart d'énergie $E_o = E_{B-A}^{\sim\sim}$ est due à l'augmentation de l'importance du couplage B-X lorsque l'écart d'énergie $E_{B-X}^{\sim\sim}$ diminue (respectivement 2,86 ; 2,86 ; 2,82 et 2,68 eV). Cet effet est donc également conforme à la loi de l'écart d'énergie.

b) Influence du couplage $\overset{\sim\sim}{B\text{-}C}$:

Le deuxième facteur qui détermine les constantes radiatives et non radiatives de l'état $\tilde{B}$ est la possibilité d'un couplage vibronique avec l'état $\tilde{C}$. En effet un couplage pseudo JAHN-TELLER [49] entre $\tilde{B}$ et $\tilde{C}$ peut modifier la dynamique de l'état $\tilde{B}$. Cet effet doit être d'autant plus fort que les deux états $\tilde{B}$ et $\tilde{C}$ sont peu séparés en énergie. Ainsi la valeur élevée de $k_{nr}(\tilde{B})$ pour 1,2,4 $C_6F_3H_3^+$ et 1,3 $C_6F_2H_4^+$ peut être due à un tel effet, car l'écart d'énergie $E_C^{\sim}-E_B^{\sim}$ est respectivement 0,8 et 0,7 eV pour ces cations alors que pour les autres cations de la figure 5 l'écart est supérieur à 1,2 eV. Cet effet expliquerait pourquoi, sur la figure 5, la valeur de $k_{nr}(\tilde{B})$ de 1,3 $C_6F_2H_4^+$ est plus élevée que ne le prévoit la loi de l'écart d'énergie (représentée par la droite de la figure 5).

V. ETUDE DES CATIONS 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ ET $C_6F_6^+$ PAR LA METHODE TPEFCO : DEUXIEME LOI DE VARIATION DES TRANSITIONS ELECTRONIQUES NON RADIATIVES (TENR)

V.1. Introduction

La deuxième loi de variation des transitions électroniques non radiatives du cas statistique concerne l'étude de la constante non radiative k_{nr} en fonction de l'état vibrationnel initial. Cette étude est réalisée dans ce chapitre à partir des données expérimentales de la relaxation électronique des cations 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ et $C_6F_6^+$.

Dans le premier article nous examinons la procédure expérimentale (le montage expérimental est exposé en détail dans la partie II du chapitre II). Elle consiste à former les ions par photoionisation à longueur d'onde variable et à détecter soit séparément, soit en coïncidences, les photoélectrons de seuil et les photons de fluorescence.

Cette méthode conduit à la formation, par autoionisation, de cations dans des états vibroniques qui sont inaccessibles par la méthode d'ionisation à longueur d'onde fixe. En particulier on forme des cations 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ et $C_6F_6^+$ dans des niveaux vibrationnels très excités de leur état électronique fondamental. Dans le cas de $C_6F_6^+$ on forme également, par autoionisation, des niveaux vibrationnels très élevés de l'état électronique $\tilde{B}$ qui se desexcitent par émission et par TENR.

Après avoir analysé la formation des cations 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ et $C_6F_6^+$ par autoionisation et par ionisation directe on examine les valeurs de la durée de vie et du rendement quantique de fluorescence des niveaux vibrationnels des états $\tilde{B}$ et $\tilde{C}$ de ces cations obtenues par la méthode des coïncidences photoélectron de seuil-photon de fluorescence (TPEFCO).

Dans le deuxième article on étudie les TENR des états $\tilde{B}$ et $\tilde{C}$ de ces deux cations en fonction de l'énergie vibrationnelle de l'état initial. Les valeurs des constantes de vitesse radiative $k_r(v')$ non radiative $k_{nr}(v')$ de différents niveaux v' sont déduites des valeurs de durée de vie et de rendement quantique de fluorescence.

On observe principalement deux comportements des TENR. Premièrement pour les niveaux vibrationnels les plus élevés de 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ et de $C_6F_6^+$ ainsi que pour les niveaux vibrationnels de l'état $\tilde{B}$ de $C_6F_6^+$ séparés par un même quantum de vibration on observe que les TENR suivent la deuxième loi de variation des TENR selon laquelle la constante non radiative augmente avec l'énergie vibrationnelle E_v de l'état initial. Deuxièmement on observe pour les premiers niveaux vibrationnels de l'état $\tilde{B}$ de $C_6F_6^+$ une variation sélective de $k_{nr}(v')$ suivant les modes de vibration totalement symétriques excités dans l'état initial.

On expose le calcul, par la méthode NION (non integral occupation number), des valeurs relatives de la constante non radiative $k_{nr}(v')$. Cette méthode est fondée sur la séparation de la partie électronique et de la partie vibrationnelle de la constante non radiative. Comme on ne

s'intéresse qu'aux valeurs relatives $k_{nr}(v')/k_{nr}(o)$ on ne calcule que la partie vibrationnelle de k_{nr}. Les valeurs calculées à partir des données moléculaires de $C_6F_6^+$ connues par spectroscopie d'émission et par spectroscopie photoélectronique reproduisent la croissance exponentielle de k_{nr} en fonction de l'énergie vibrationnelle E_v pour des niveaux vibrationnels séparés par un même quantum de vibration. Les valeurs calculées reproduisent également la sélectivité de k_{nr} suivant le mode de vibration excité dans l'état initial comme cela é été observé expérimentalement.

V.2. Article n° 1

Superexcited and Ionic State Relaxation Processes in VUV Excited Sym-Trifluorobenzene and Hexafluorobenzene.

I. Threshold Photoelectron and Coincidence Studies

G. DUJARDIN[a)], S. LEACH[a)], O. DUTUIT[b)], T. GOVERS[b)] and P.M. GUYON[c)]

Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Synchrotron du C.N.R.S.
conventionné à l'Université Paris-Sud, Bâtiment 209 C,
Université Paris-Sud, 91405 - Orsay Cédex

a) Laboratoire de Photophysique Moléculaire du C.N.R.S.
Bâtiment 213, Université Paris-Sud, 91405 - Orsay Cédex

b) Laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements
Bâtiment 350, Université Paris-Sud, 91405 - Orsay Cédex

c) Laboratoire des Collisions Atomiques et Moléculaires
Bâtiment 351, Université Paris-Sud, 91405 - Orsay Cédex

SUMMARY

Threshold photoelectron spectra (TPES) and total fluorescence excitation spectra of sym-trifluorobenzene and hexafluorobenzene were measured for synchrotron radiation excitation energies between 9 and 29 eV. Fluorescence quantum yields ϕ_F and lifetimes τ were determined for energy selected levels of the cations using the TPEFCO technique in which coincidences are counted between threshold photoelectrons and ion fluorescence photons. Considerable autoionization occurs from superexcited neutral states to high vibrational levels of the ion ground state and, in particular for hexafluorobenzene, to vibrational levels of the ion $\tilde{B}$ state. Branching ratios for the various (auto)ionization processes can be determined for the two ions and are shown to be compatible with the ϕ_F measurements. Rydberg states which show up in the TPES of C_6F_6 converge to the ion $\tilde{C}$ state. Their analysis leads to disagreement with the predictions of M.O. calculations as to the symmetry of this ion state. The ϕ_F and τ results for the $\tilde{B}$ and $\tilde{C}$ states of the ions are compared with those of other techniques in which HeI excitation is used and autoionization does not occur in the relevant energy region. The TPEFCO measurements show that over a restricted energy region ϕ_F behaves nonmonotonically as a function of the vibrational energy in the $\tilde{B}$ state of $C_6F_6^+$; the significance of this result is discussed in a companion paper (Part II).

I - INTRODUCTION

Vacuum ultraviolet excitation of molecules at energies above the lowest ionization potential can produce ions by direct ionization or by the indirect process known as autoionization (preionization). Some of the ion states thus formed can relax by fluorescence emission[1]. Whenever the quantum yield of fluorescence is less than unity, competitive nonradiative relaxation processes must occur. The study of ion relaxation processes therefore requires measurement of fluorescence quantum yields and lifetimes of ion states, which is one of the principal objects of the present work.

Our study involves VUV excitation over the 9-29 eV excitation energy range of sym-trifluorobenzene and hexafluorobenzene. The variable energy photon source is provided by monochromatized synchrotron radiation. Threshold photoelectron spectra (TPES) are measured and their analysis enables us to determine which ion states are formed. Autoionization features are identified and assigned where possible by comparison of the TPES with VUV absorption spectra. A quantitative study of the fluorescence quantum yields ϕ_F and lifetimes τ of energy selected levels of these two ions is made. This was carried out by coincidence studies between threshold photoelectrons, detected at various excitation energies, and fluorescence photons emitted from the ion states thus selected. ϕ_F and τ results obtained with this threshold photoelectron - fluorescence photon coincidence (TPEFCO) method are compared with those of Dujardin et al[2] and Maier and Thommen[3] who used different experimental techniques. In the previous work of Dujardin et al[2] the measurements were of lifetime $\bar{\tau}$ and fluorescence quantum yields $\bar{\phi}_F$ averaged over occupied vibrational levels of the fluorescing states. Maier and Thommen[3] determined values for energy selected levels ; in their work they photoionized with HeI radiation and measured coincidences between energy analyzed photoelectron and fluorescence photons.

The present experimental study, which involves threshold photoelectrons differs from the work of Maier and Thommen (M-T) in

Table 1 : Calculated and experimental adiabatic ionization energies of the four lowest electronic states of 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ and $C_6F_6^+$.

Electronic state symmetry[4]	PES[4] (eV)	TPES This work (eV)	HAM/3 Calculations[4] (eV)
1,3,5-$C_6F_3H_3^+$			
$\tilde{X}^2E''$	9.64	9.64	10.08
$\tilde{B}^2A''_2$	12.35	12.35	11.98
$\tilde{C}^2A'_2$	13.6	13.19	13.35
$\tilde{D}^2E'$		13.75	13.73
$C_6F_6^+$ [a]			
$\tilde{X}^2E_{1g}$	9.91	9.930	10.68
$\tilde{B}^2A_{2u}$	12.58	12.595	12.30
$\tilde{C}^2B_{2u}$	13.84	13.880	13.72
$\tilde{D}^2E_{2g}$	14.75	14.794	14.74

[a] *See text, section IV.A.3, for other possible assignments of the $\tilde{C}$ and $\tilde{D}$ states of $C_6F_6^+$.*

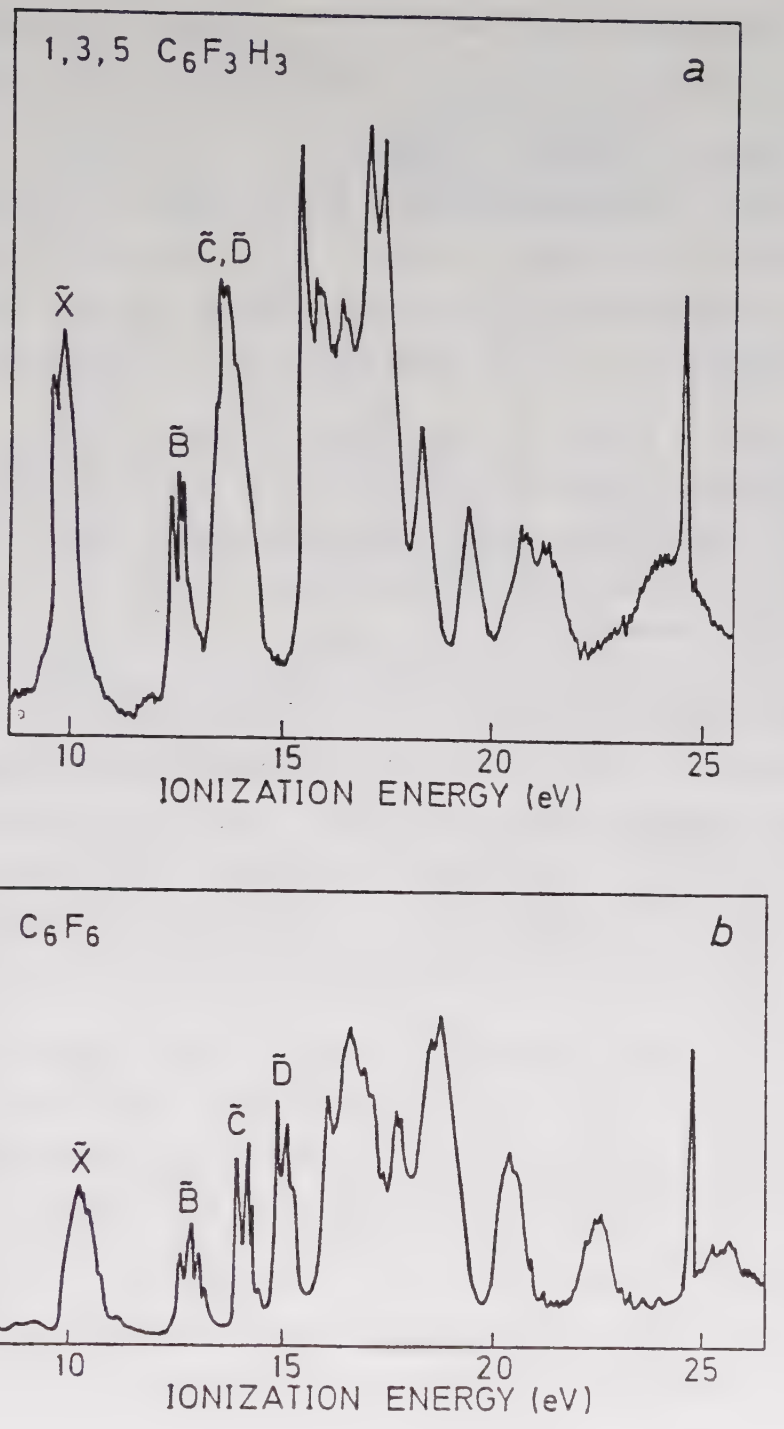


Fig. 1 : HeII photoelectron spectra : a) 1,3,5-$C_6F_3H_3$; b) C_6F_6.
Taken with permission from Bieri et al(4).

three main respects : (i) the energy selection in our TPE study has a resolution of 45 meV which is at least twice better than the ≈ 100 meV of the M-T experiment ; (ii) our time resolution enables us to measure shorter lifetimes (> 1 ns) than in the M-T case (> 15 ns) and so makes accessible measurement of the decay of a greater number of selected levels ; (iii) the TPE study enables us to examine autoionization processes, which was not possible in the fixed wavelength excitation work of Maier and Thommen.

Table 1 gives the adiabatic energies of the ground and first few excited electronic states of 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ and $C_6F_6^+$ as determined by HeII photoelectron spectroscopy (PES, Fig. 1) *(4)* and by threshold photoelectron spectroscopy (TPES), the latter results being from the present work (see Sections III and IV). The table also lists the calculated vertical energies and predicted electronic state symmetries determined by the semiempirical HAM/3 method[4]. The symmetries of the $\tilde{X}$ and $\tilde{B}$ states have been confirmed by optical spectroscopic studies of these ions[5]. We note here that the predicted assignments of the $\tilde{C}$ state of $C_6F_6^+$ will be questioned in Section IV.A-3. The assignments of superexcited neutral states revealed as autoionization in the TPES are also discussed in that section.

Finally, we remark that some of the principal ϕ_F and τ results are further interpreted in a comparison paper (Part II)[6] devoted to experimental and theoretical aspects of radiative and nonradiative transition rates in the two ions as a function of internal vibronic energy. Such studies have been made for isolated neutral species[7] but rarely for molecular ions, although it has been shown that ions have specific advantages for the experimental and theoretical study of nonradiative processes[8].

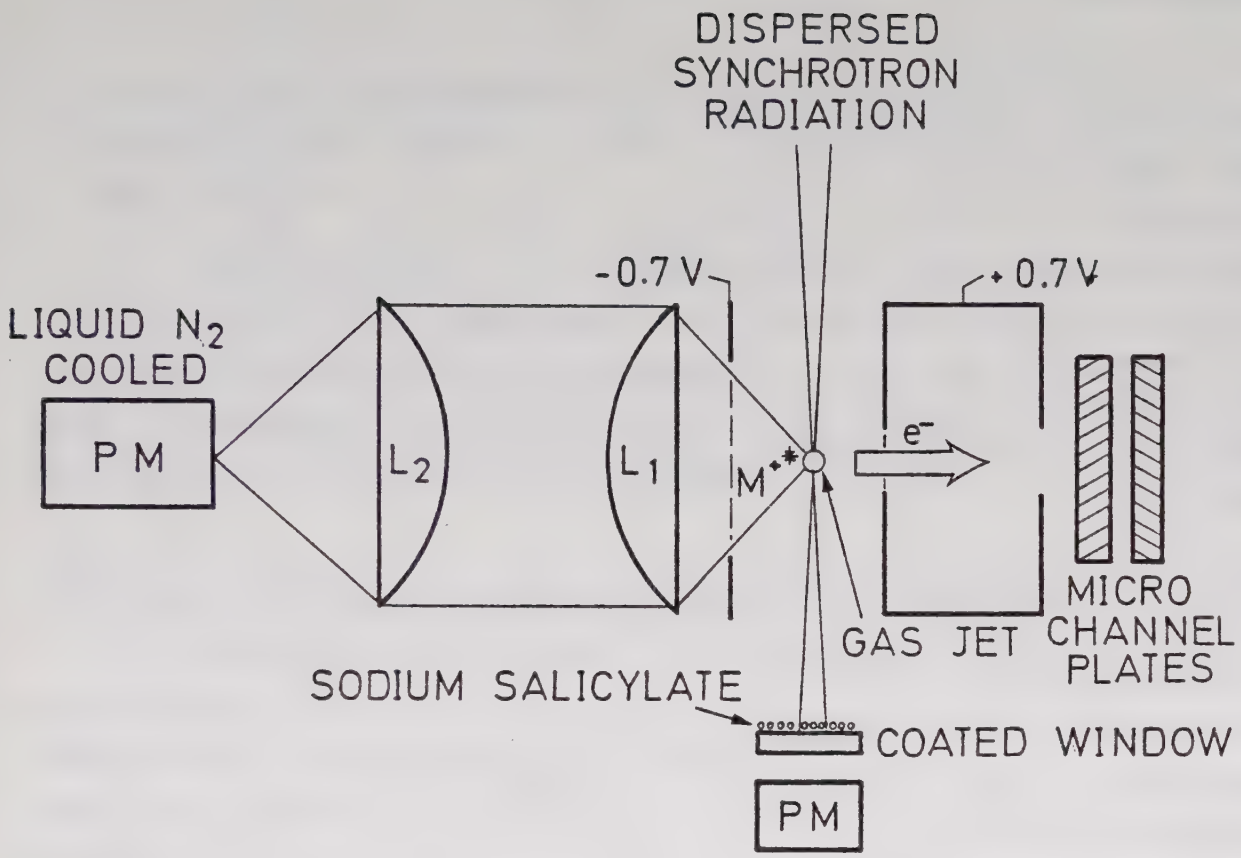


Fig. 2 : Schematic diagram of the threshold photoelectron-fluorescence photon coincidence (TPEFCO) apparatus.

II - EXPERIMENTAL

The experimental set up is schematically shown in Fig. 2. Synchrotron radiation from ACO (Orsay's storage ring), dispersed by a McPherson 1m normal incidence grating (2400 lines/mm) monochromator, is used as a continuously tunable light source from 1400 Å to 400 Å with a band pass of 2 Å (≈ 28 meV at 950 Å). The geometry is such that the gas jet in the path of the light beam only absorbs a small part of the latter, so that the relative intensity of the incident light can be effectively monitored by means of a photomultiplier mounted behind a sodium salicylate coated window.

Photoelectrons, produced by photoionization of molecules in the gas jet at a pressure ≈ 10^{-3} torr, are accelerated by a 1.4 V/cm electric field towards a time of flight (TOF) spectrometer and detected by microchannel plates. In this spectrometer, which has been described in detail elsewhere[9], the kinetic energies of the photoelectrons are determined by measurement of the time interval between the initiating ACO pulse (1.2 ns FWHM, 13.6 MHz) and detection of the photoelectrons. Photoelectrons having particular kinetic energies can therefore be selected, for coincidence studies, through their TOF.

The photoionization process can produce parent and/or fragment ions in electronic excited states which may relax completely or partially by photon emission. Fluorescence from excited ions is collected by a large aperture aspheric glass lens (diameter 52 mm, focal length 21.9 mm). The fluorescence radiation is refocused on the photocathode of a liquid nitrogen cooled R943 Hamamatsu photomultiplier or a 9635 QB E.M.I. photomultiplier. The fluorobenzene samples are commercial products. The data on sym-trifluorobenzene and hexafluorobenzene have been obtained using three experimental procedures which are detailed in the following.

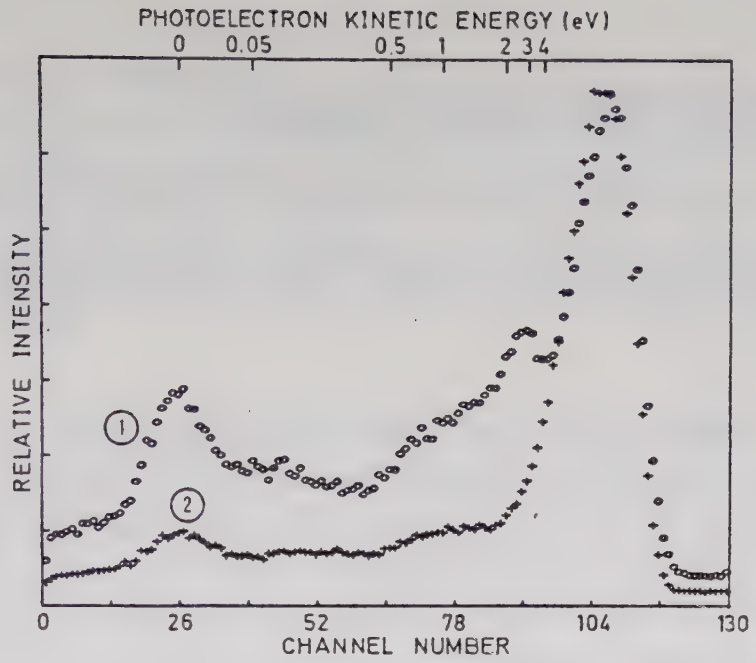


Fig. 3 : Crude photoelectron time-of-flight spectrum (0.39 ns/channel) obtained by photoexcitation of 1,3,5-$C_6F_3H_3$ with a photon energy of 12.2 eV (curve 1) and 24.4 eV (curve 2).

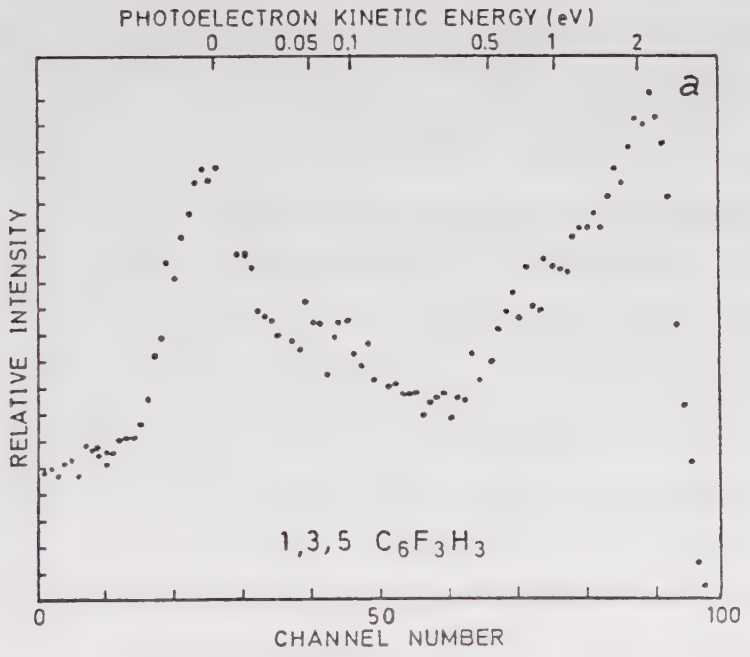


Fig. 4 : Photoelectron TOF distribution for 1,3,5-$C_6F_3H_3$ excited at 12.2 eV, corrected for second order radiation effects (0.39 ns/channel).

A - Time-of-flight analysis of photoelectrons

At a given excitation wavelength, the photoelectron time of flight distribution (TOFD) was determined from delayed coincidences between photoelectrons and ACO pulses using coincidence techniques described elsewhere[9].

As an example, Fig. 3 shows the uncorrected (crude data) photoelectron TOFD obtained by photoexcitation of 1,3,5-$C_6F_3H_3$ at 12.2 eV. Conversion of TOF to kinetic energy of photoelectrons is obtained experimentally by calibration, over the 0-1 eV range with helium excited at discrete energies between 24.589 eV and 25.590 eV[10] and, for higher kinetic energies, with the studied gas excited at various energies above its known lowest ionization potential. The kinetic energy dependence of the photoelectron TOF is indicated on the upper scale of Fig. 3.

The lowest ionization energy of 1,3,5-$C_6F_3H_3$ is known to be about 9.64 eV (Table 1). The highest energy photoelectron peak in Fig. 3 corresponds to well over 5 eV electron kinetic energy and therefore cannot be attributed to photoionization of $C_6F_3H_3$ with 12.2 eV radiation. This peak is due to photoionization with radiation at 24.4 eV reflected as second order by the grating of the monochromator. The second photoelectron TOFD in Fig. 3 (curve 2) was obtained by excitation with 24.4 eV radiation in the first order of the monochromator and normalization to the highest energy peak of the first curve. The true photoelectron TOFD at 12.2 eV (i.e. corrected for second order radiation effects) is then obtained by subtraction of the second curve from the first (see e.g. Fig. 4).

In Fig. 4, we note a relatively important signal in the zero kinetic energy region. This signal represents, in major part, a true zero kinetic energy photoelectron peak and is not due simply to the apparatus transmission function, which can be determined as described elsewhere[10]. At photoelectron energies above 0.5 eV, the kinetic energy resolution degrades rapidly and so prevents analysis of the apparent continuum in the 2 eV region. We note that

the TPES and TPEFCO work reported here concerns zero kinetic energy electrons, so that any spatial anisotropy in photoelectron ejection has only minimal effects on our measurements.

B - Threshold photoelectron and total fluorescence excitation spectroscopy

The threshold photoelectrons (TPE) are detected by gating the electron detector after each ACO pulse with a time window centered on the arrival time of the zero energy electrons[9]. When scanning the excitation wavelength, we recorded simultaneously (i) the TPE count, (ii) the fluorescence count directly from the photomultiplier and (iii) the count of the photomultiplier mounted behind a sodium salicylate coated window which monitors the relative intensity of the incident exciting photons. With a 2 Å photon excitation band pass, the actual resolution of the TPE spectrum is 45 meV or less. TPE spectral peak energies could be determined to within 5 meV for non-overlapping features.

The TPE and fluorescence excitation spectra are first corrected for the background count of the respective detectors and for the second order contribution. The part of the TPE signal due to monochromator second order effects is calculated as indicated previously for correction of the photoelectron TOFD. In Fig. 3, the curve 2 intensity at zero kinetic energy, relative to curve 1, gives the proportion of TPE due to second order radiation. Second order corrections of the fluorescence detected at a nominal excitation wavelength λ_{exc} are obtained by the product F x F' where F is the fluorescence count at $\lambda_{exc}/2$ and F' is the relative intensity of second order radiation transmitted with that of the first order. F' is determined from the second order correction to the TPE signal.

The second order correction, non negligible only between 9 and 15 eV, was calculated for about 40 points in this energy region. This correction is very important at some particular energies. For example, with C_6F_6 at 12.5 eV the second order part in the TPE

count is 70 %. This is due to the fact that the synchrotron radiation transmitted by the monochromator increases in intensity from 9 eV to a maximum at 21 eV, and to the large threshold ionization efficiency of the studied molecules in the 18-30 eV region (see e.g. Fig. 10).

After subtraction of the background of the appropriate detectors and of the second order contribution, the TPE and fluorescence excitation spectra were corrected for variation of the synchrotron radiation intensity with wavelength as detected behind the sodium salicylate coated window.

C - Fluorescence quantum yield and lifetime measurements of energy selected states by the Threshold PhotoElectron-Fluorescence photon COincidence (TPEFCO) method

The principle of this coincidence method is to count the fluorescence photons in delayed coincidence with threshold photoelectrons (see Part II.B). By this method, the states of molecular ions selected are those having the same energy as the incident exciting photons.

Coincidence detection and counting are done using a time to amplitude converter (TAC) whose start input and stop input are respectively the TPE signal and the fluorescence photon signal. Coincidence signals are stored in a multichannel analyser. The time scale is calibrated using the method described in Ref. 2. From the accumulated coincidence curve (see e.g. Fig. 9) we determine the lifetime τ of the energy selected state by fitting the fluorescence decay to an exponential curve using a least-squares method. By time integration of the coincidence curve after subtraction of the false coincidence background, we deduce the total number of true coincidences N_c during the experimental time.

During the same time interval we count the total number of TPE. In particular because of autoionization processes, the TPE

detected can have contributions resulting from formation not only of the fluorescing state of the ion but also of nonradiative isoenergetic vibrational levels belonging to lower electronic states. The method used to obtain the appropriate branching ratios for these processes are described later in the presentation of the specific measurements for sym-trifluorobenzene and hexafluorobenzene. This allows us to determine $N_e(j)$ the number of detected TPE that corresponds to the formation of the jth emitting ionic state. The fluorescence quantum yield $\phi_F(j)$ of this ionic state is then determined from the relation

$$N_c = N_e(j)\ f_{h\nu}\ \phi_F(j) \qquad (1)$$

As discussed elsewhere[2], the fluorescence detection efficiency $f_{h\nu}$ can be written as a product $f_{h\nu} = A\ f_{PM}$. The wavelength independent factor A is determined by a coincidence measurement for the $N_2^+\ B^2\Sigma_u^+\ v' = 0 \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ emission assuming that the fluorescence quantum yield of the $B^2\Sigma_u^+\ v' = 0$ state is unity and $f_{PM} = 1$ in this case. The wavelength dependent relative detection efficiency f_{PM}, which is a function of optical transmission and photomultiplier response, is determined as indicated in Ref. 2.

The R943 Hamamatsu photomultiplier used, for which $A = 5.05 \times 10^{-3}$, has a quantum efficiency which varies by less than 10 % in the range 400 - 600 nm. $f_{PM} = 0.924$ for both $1,3,5\text{-}C_6F_3H_3^+$ and $C_6F_6^+$, and was calculated using as a convolution factor, the known (corrected) emission spectra of these cations produced by electron impact[11]. A small uncertainty on the f_{PM} value, of the order of 1 %, is due to the fact that the spectra emitted from energy selected vibronic states may cover more limited spectral regions than the complete emission spectra of Allan et al[11].

The Hamamatsu photomultiplier was also used for obtaining total fluorescence spectra, as was a second photomultiplier, an EMI 9635 QB. The latter has a value $A = 9.38 \times 10^{-3}$, and a response sensitivity which decreases markedly from 400 nm to 600 nm. In this

case a vibronic level dependent variation of the emission spectrum can contribute to an important change of the specific f_{PM} factor. The uncertainty on the f_{PM} factor, due to the unknown spectral distribution of the emission from energy selected states, is too large to allow a good f_{PM} calculation for the EMI photomultiplier.

III - RESULTS AND DISCUSSION ON SYM-TRIFLUOROBENZENE

Before presenting results concerning fluorescence from excited states of 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$, we will examine data giving information on the states of this cation which are produced by photoexcitation of the neutral molecule in the range 9 eV - 29 eV, as revealed by threshold photoelectron spectra.

A - Threshold photoelectron spectrum of 1,3,5-$C_6F_3H_3$

Comparison of the threshold photoelectron spectrum given in Fig. 5 with the HeII photoelectron spectrum of 1,3,5-$C_6F_3H_3$ (Fig. 1a) shows that the bands are located at the same energies though often with different intensities.

Although not evident in Figure 5, because of energy scale compression, the first band of the TPES ($\tilde{X}^2E''$ state at 9.64 eV) is vibrationally well resolved ; the three vibrational intervals identified have frequencies 550, 1010 and 1455 cm^{-1}. As throughout this work, the vibrational peak interval uncertainties are ± 20 cm^{-1}. The second band ($\tilde{B}^2A_2''$ at 12.35 eV, Fig. 6a) is clearly resolved into vibrational progressions with characteristic frequencies 610, 955 and 1420 cm^{-1} (Fig. 7). Bands with similar frequency intervals to those above appear in the first and second bands of the HeI PES [12-14]. Their assignments and relation to vibrational frequencies observed in the $\tilde{B}^2A_2'' - \tilde{X}^2E''$ optical spectra have been discussed[5]. The frequencies in the regions 1400-1460, 950-1020 and 540-610 cm^{-1} have been assigned[13] respectively to the three totally symmetric

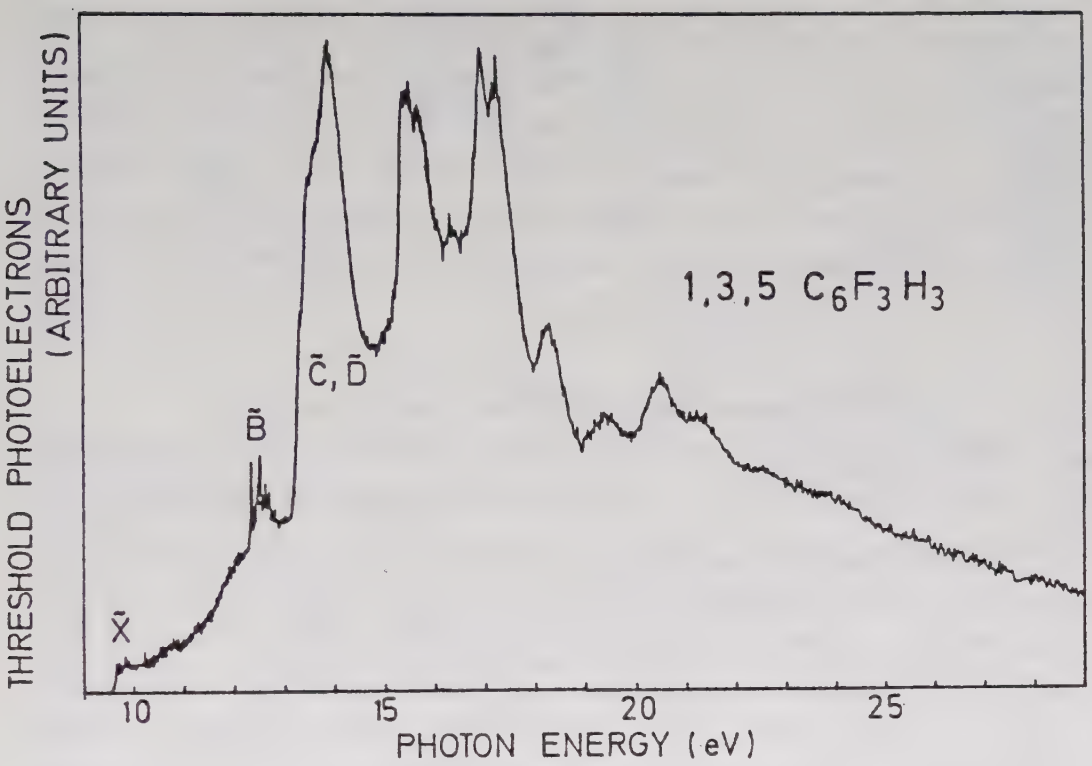


Fig. 5 : Threshold photoelectron spectrum of 1,3,5-$C_6F_3H_3$.

(a_1') vibrations : (i) C-F stretching motion ; (ii) ring vibration and (iii) the breathing vibration involving C-C and C-F motions. Cossart-Magos et al[5] have given arguments in favour of assigning the ≈ 570 cm^{-1} peak in the first PES band to overlapping a_1' and Jahn-Teller active e' vibrational features.

The initial part of the third TPES band (13.19 - 14.5 eV) exhibits inflections indicating the existence of a (previously un-

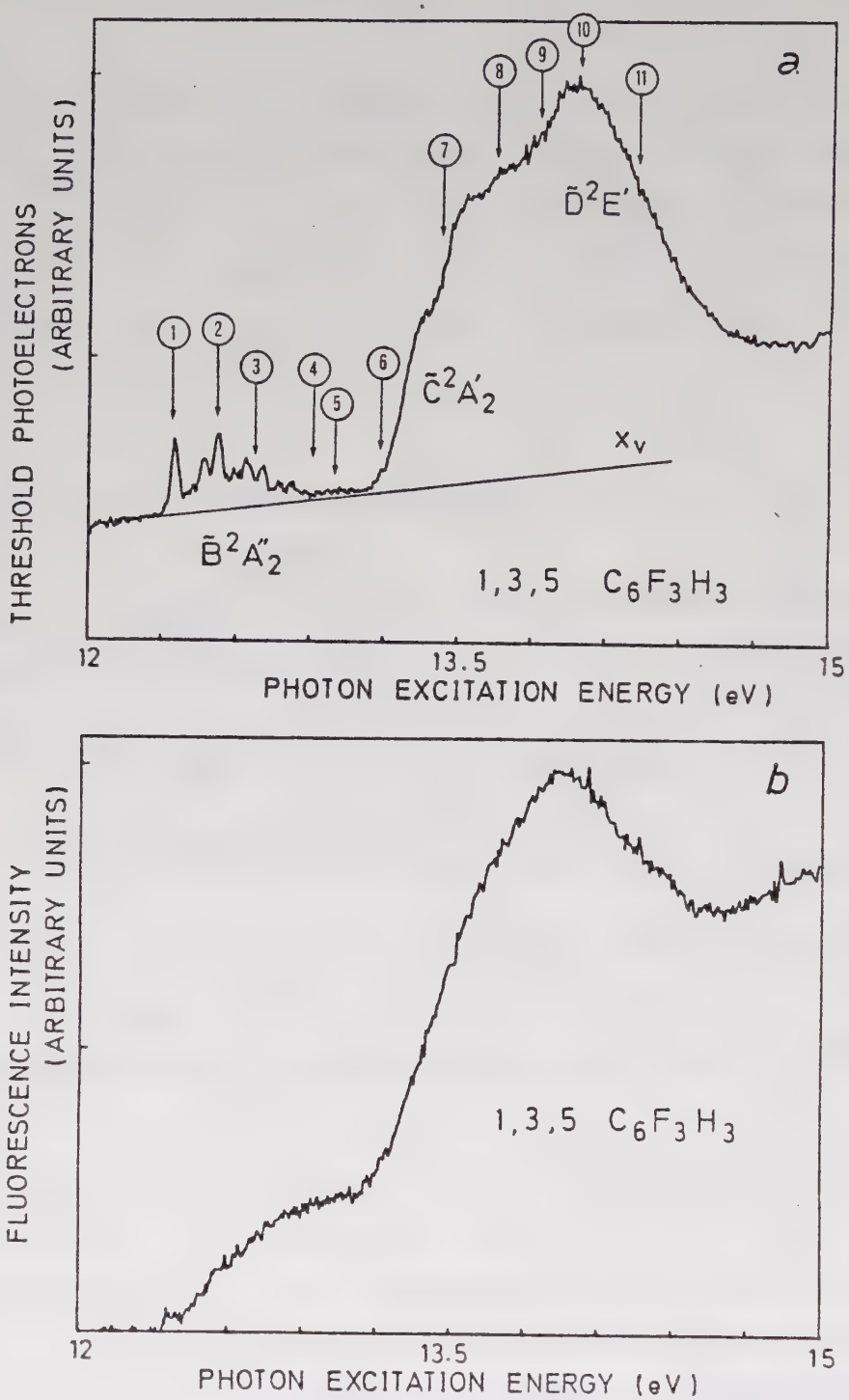


Fig. 6 : 1,3,5-$C_6F_3H_3$:

a) Threshold photoelectron spectrum. The straight line x_v is explained in the text. The arrowed numbers correspond to excitation photon energies in Table 2.

b) Fluorescence excitation spectrum recorded within a 4000-6000 Å spectral window with the EMI 9635 QB P.M. and corrected for second order radiation excitation effects as indicated in the text, but not corrected for the spectral dependence of the P.M. response.

reported) 4 member vibrational progression of ≃ 1470 cm^{-1} interval (Fig. 6a). The asymmetric spectral profile of the whole band (Figs. 5 and 6a) leads us to propose that there are two electronic states in this region, one having its origin at 13.19 eV ($\tilde{C}^2A_2'$) and the other at about 13.75 eV ($\tilde{D}^2E'$). These assignements are in conformity with the results of semi-empirical HAM/3 calculations[4] which predict the $\tilde{C}^2A_2'$ and $\tilde{D}^2E'$ states to be at respectively 13.35 eV and 13.73 eV.

A remarkable feature of the TPES of Fig. 5 is the strong threshold photoelectron signal underlying the vibronic peaks in the spectrum. Comparison with Fig. 1a shows that these threshold photoelectrons are produced not only in peak regions but also in the Franck-Condon gap, i.e. at energies for which almost no vibronic states of the ion are produced by direct ionization with HeII radiation. We note that the formation of ions in Franck-Condon gap regions has been observed as <u>discrete</u> TPES peaks in N_2O, COS, CS_2 and C_6H_6[9,15] ; in the case of 1,3,5-$C_6F_3H_3$, our TPES signal in the Franck-Condon gaps exhibits no structure and seems to be <u>continuous</u> in energy (within the TPES resolution of ∿ 45 meV). In Section III.B-2 we interpret the "underlying" TPES signal as largely due to the formation of ions in high vibrational levels of lower electronic states, in particular of the $\tilde{X}^2E''$ ground state.

B - <u>Fluorescence from excited states of 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$</u>

1 - <u>Total fluorescence excitation spectrum</u>

$\tilde{B}^2A_2'' \rightarrow \tilde{X}^2E''$ fluorescence emission from 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ is known to occur[5,11] well within the 4000-6000 Å spectral window used to observe the total fluorescence excitation spectrum. In the present work, excitation energies were between 9 eV and 29 eV and the fluorescence excitation spectrum was corrected as indicated in Section II.B. No fluorescence was detected for energies less than 12.35 eV which is the onset of the $\tilde{B}$ state. This suggests that the observed fluorescence is mainly due to the ion. Fig. 6b shows the

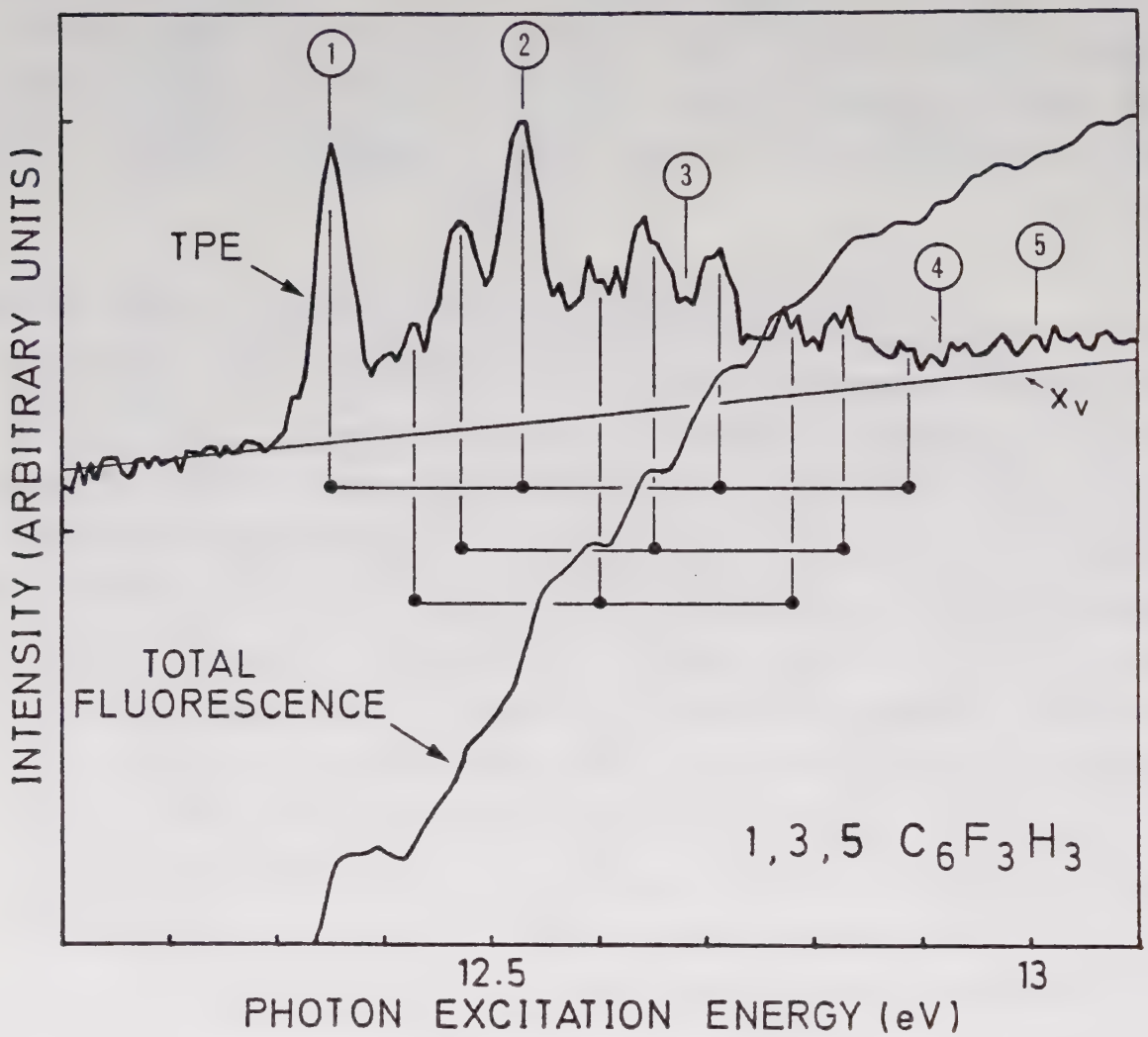


Fig. 7 : Total fluorescence excitation spectrum and threshold photoelectron (TPE) spectrum in the $\tilde{B}^2A_2''$ ion state region of 1,3,5-trifluorobenzene. Three vibrational progressions are indicated. The arrowed numbers correspond to the excitation energies of Table 2. The fluorescence excitation spectrum is a (smoothed) part of Fig. 6b.

fluorescence excitation spectrum in the energy range 12-15 eV.

In the $\tilde{B}$ state energy region, the total fluorescence intensity increases in a number of steps which coincide in energy with vibrational levels of the $\tilde{B}$ state TPES (Fig. 7). The VUV absorption spectrum of 1,3,5-$C_6F_3H_3$ is not known in the region above the second ionization potential, so it is not possible to unambiguously account for the great enhancement of the total fluorescence intensity beyond 13.2 eV. However, the results of fluorescence quantum yield measurements in this region (see next section) suggest that, in part, the increased fluorescence intensity is due to the opening up of new ion fluorescence channels on formation of the $\tilde{C}$ state and even at energies where the $\tilde{C}$ and $\tilde{D}$ states overlap.

2 - Fluorescence quantum yields and lifetimes of energy selected levels of 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$

We observed TPE-fluorescence photon coincidence signals for excitation energies between 12.35 eV and 14.00 eV (Table 2). As energy increases in this range there occurs the successive formation of the $\tilde{B}$, $\tilde{C}$ and $\tilde{D}$ states of 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$. In order to determine the fluorescence quantum yield of the energy selected vibronic states, we have to determine how much of the TPE signal at a given excitation energy corresponds to formation of the particular $\tilde{B}$, $\tilde{C}$ or $\tilde{D}$ vibronic level.

Let us first consider the $\tilde{B}$ state energy region. Since threshold photoelectrons can be produced both by direct ionization and autoionization, assuming the existence of suitable superexcited levels, it is clear that the TPE signal at a particular excitation energy in the $\tilde{B}$ state region can have three components viz., those resulting from the following processes : (i) an ion $\tilde{B}$ state vibronic level formed by direct ionization ; (ii) an ion $\tilde{B}$ state vibronic level formed by autoionization ; (iii) a high excited vibrational level $\tilde{X}_v^{\ddagger}$ of the $\tilde{X}$ ground state of the ion formed by autoionization. When the excitation energy corresponds to that of higher electronic states, the TPE signal has components due to more processes. For example, for the $\tilde{C}$

Table 2 : Fluorescence quantum yields and lifetimes at selected energies (circled numbers in table and in Figs. 6a and 7) of the 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ cation.

Photon[a] Excitation Energy (eV)	ϕ_F	τ (ns)
① 12.35	0.99 ± 0.10	54.9 ± 2.2
② 12.53	0.94 ± 0.10	54.0 ± 1.5
③ 12.67	- *b)*	60.5 ± 3
④ 12.92	- *b)*	55.2 ± 3
⑤ 13.00	0.94 ± 0.10	60.2 ± 3
⑥ 13.20	0.79 ± 0.08	46.7 ± 1.8
⑦ 13.46	0.27 ± 0.05	36.5 ± 0.7
⑧ 13.67	- *b)*	15.6 ± 0.5
⑨ 13.80	0.041 ± 0.008	5.3^{+1}_{-2}
⑩ 14.00	0.015 ± 0.003	4.4^{+1}_{-3}
⑪ 14.17	No coincidences	

a) Excitation energies ① - ⑤ are in the $\tilde{B}$ state region, ⑥ - ⑧ in the $\tilde{C}$ and ⑨ - ⑪ in the $\tilde{D}$ state regions.

b) Not measured.

state, there can exist the following : (i') $\tilde{C}(v)$ formation by direct ionization ; (ii') $\tilde{C}(v)$ formation by autoionization ; (iii') $\tilde{B}^{\ddagger}_{v}$ formation by autoionization ; (iv') $\tilde{X}^{\ddagger}_{v}$ formation by autoionization. We return to the case of the $\tilde{B}$ state energy region.

In order to determine the quantum yield ϕ_F of a $\tilde{B}(v)$ level, we require a knowledge of the branching ratio for the sum of components (i) + (ii). Our procedure involves separating the TPE signal corresponding to process (iii) from that of processes (i + ii). Let us call $N_e(\tilde{X}^{\ddagger}_{v})$ and $N_e(\tilde{B})$ the respective parts of the TPE signal arising from processes (iii) and (i) + (ii). It is self-evident that the TPE signal (corrected for background, second order, etc, as described earlier) in the Franck-Condon gap below 12.35 eV can correspond only to process (iii) i.e. autoionization to $\tilde{X}^{\ddagger}_{v}$ levels. A line x_v was therefore drawn so as to pass through the signal in the 12-12.35 eV region and was then extrapolated to higher energies. This is shown in Figs. 6a and 7. Our ϕ_F determinations in the $\tilde{B}$ state region above 12.35 eV were carried out by assuming that the signal below the x_v line corresponds to $N_e(\tilde{X}^{\ddagger}_{v})$ and above, to $N_e(\tilde{B})$. In the $\tilde{C}$ and $\tilde{D}$ state region, again we assumed that below the x_v line the signal corresponds to $\tilde{X}^{\ddagger}_{v}$ formation ; the fluorescence quantum yields in this higher energy region were relative to all other states that could be formed i.e. $\tilde{B}^{\ddagger}_{v}$, $\tilde{C}(v)$, $\tilde{D}(v)$, the total population of which was considered to be represented by the TPE signal above the x_v line at any particular excitation energy. Parenthetically we remark that the relative TPE signal intensities indicate that autoionization in the Franck-Condon gap and at least up to the $\tilde{C}$ state is more important than direct ionization to low vibrational levels of the $\tilde{X}$ state.

The results of our ϕ_F measurements are given in Table 2. The error bars correspond to the uncertainty in establishing x_v. The ϕ_F values are perfectly consistent with our previous PIFCO results which showed that $\bar{\phi}_F(\tilde{B}) \sim 1$. They also agree well with the results of Maier and Thommen[3], who used a fixed excitation wavelength (HeI) technique by which auto-

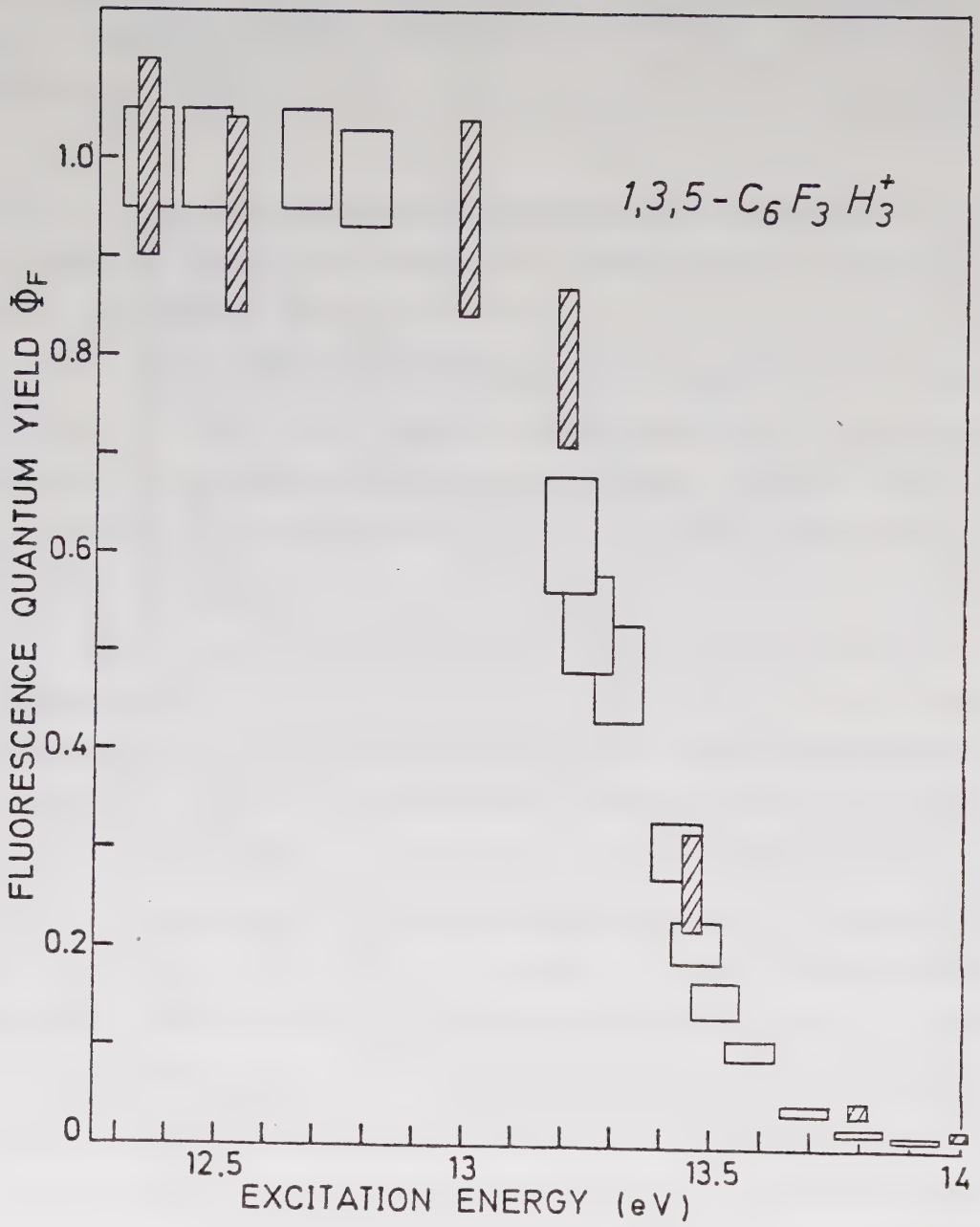


Fig. 8 : 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$: Fluorescence quantum yields ϕ_F as a function of excitation energy. Hatched rectangles are TPEFCO values from Table 2. Clear rectangles are the data of Maier and Thommen taken from Ref. 3.

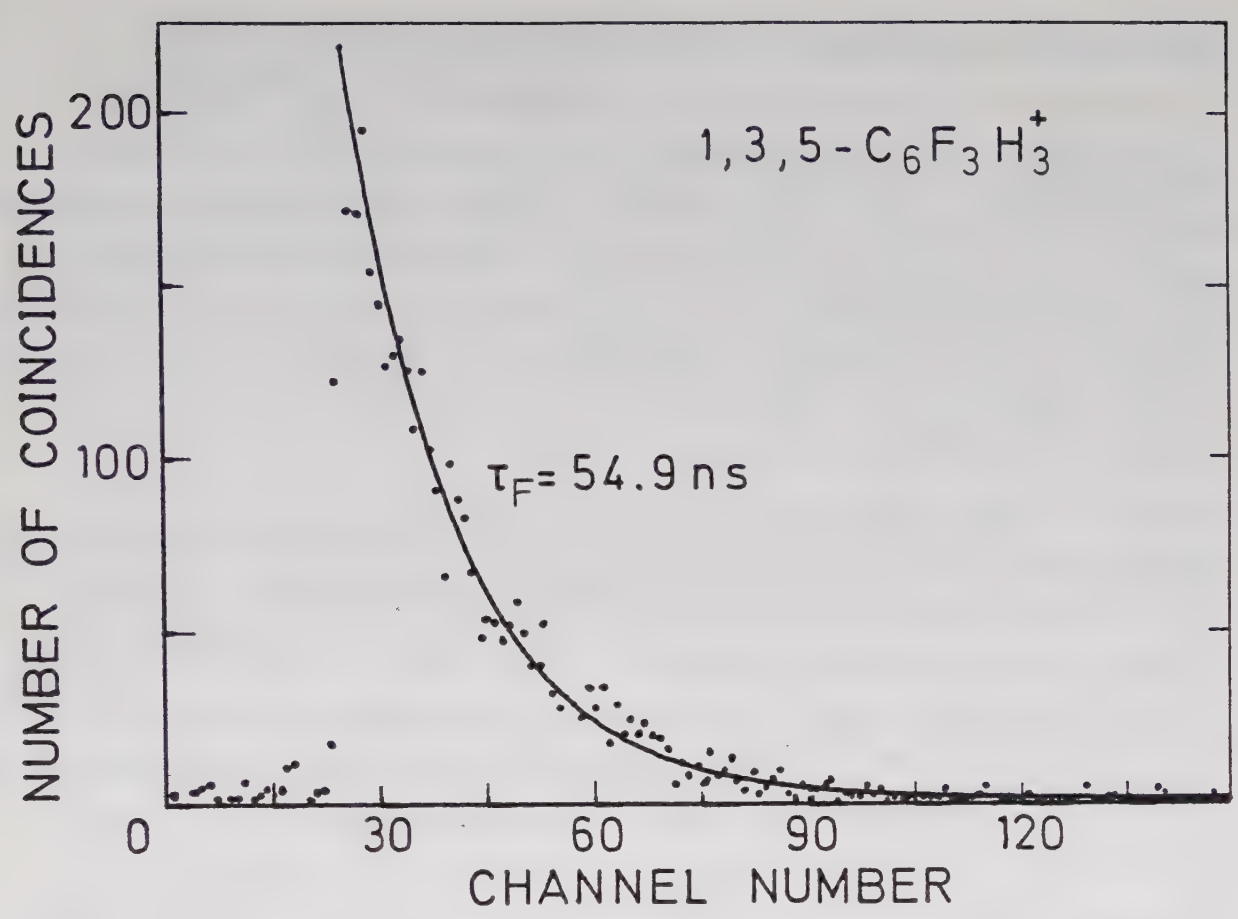


Fig. 9 : Threshold photoelectron-fluorescence photon delayed coincidences (TPEFCO) for 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ at a photon excitation energy of 12.35 eV. Time scale is 3.58 ns/channel. An exponential fit (full line) of the experimental decay data (dots) is obtained as discussed in the text, giving a time constant τ_F = 54.9 ns. We note the very low background due to false coincidences. Average count rates are : 600 TPE/s ; 120 photons/s ; 1 coincidence/s. Data accumulation time is one hour.

ionization is excluded. In Fig. 8 we compare our 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ ϕ_F values with those of Maier and Thommen[3], as a function of ion energy. (Note the greater energy resolution of our TPEFCO measurements). The good agreement between the results in both the $\tilde{B}$ and the $\tilde{C}$, $\tilde{D}$ state regions, using two different techniques, is excellent a posteriori justification of our method of determining $N_e(\tilde{X}_v^{\ddagger})$. Furthermore, the consistency of the results confirm that autoionization can produce $\tilde{X}_v^{\ddagger}$ levels with up to at least 4 eV of vibrational energy.

The observation of 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ fluorescence in coincidence with $\tilde{C}$, $\tilde{D}$ state formation agrees with previous results[2,3,8]. We note that the fluorescence quantum yield decreases very rapidly with increasing energy in this region. This is discussed in the companion paper on electronic nonradiative transitions[6], where we also show that the nonstationary molecular ion eigenstates in the $\tilde{C}$, $\tilde{D}$ region have some $\tilde{B}$ state character.

The $\tilde{B}$ state lifetimes (Table 2) are in good agreement with the value 57 ± 4 ns obtained by Dujardin et al[2] (which is for $\bar{\tau}$ the mean value over occupied vibronic levels) and the values in the range 59-57 ns for the $\tilde{B}$ state region measured by Maier and Thommen[3]. The present measurements are of improved accuracy, especially for short lifetimes, because of the small risetime of the coincidence curve (Fig. 9). The latter advantage arises from the small dispersion of the TPE time-of-flight as compared to the situation in other coincidence experiments[2,3]. The accuracy of the lifetime values was checked by measurement of the lifetime of the v' = 0 $\tilde{B}^2\Sigma_u^+$ state of N_2^+ found to be 58.4 ± 1.5 ns. This value is in good agreement with those of the rotationally resolved levels measured by Johnson and Fowler[16].

Our TPEFCO technique was used to measure lifetimes over the excitation energy range 12.35 - 14 eV, the shortest value being 4 ns at E_{exc} = 14 eV. Maier and Thommen could not measure lifetimes below 16 ns, which limited their measurements to the 12.35 - 13.51 eV range.

3 - Further remarks on autoionization processes in sym-trifluorobenzene

No Rydberg features were observed in the TPES of sym-trifluorobenzene, in contrast to the case of C_6F_6 (see Section IV). Since the photoabsorption spectrum of this fluorobenzene is virtually unknown for energies higher than the first ionization potential[13] we cannot tell whether the Rydberg levels converging to the excited states of the cations are insufficiently sharp to be clearly observed in the TPES (high density of Rydberg states and/or very fast autoionization rates), or are insufficiently populated, or whether they are populated but do not autoionize at threshold. On general grounds we favour the first of these three possibilities.

It is clear from our discussion in Section III.B.2 that there is considerable autoionization to form high vibrational levels X_v^+ of the ground state. In order to determine whether part of the autoionization transition to $\tilde{X}_v^+$ levels is resonant[9] we recorded photoelectron TOF spectra at several photoexcitation energies. At all energies we observed that a narrow photoelectron peak occurs at zero kinetic energy indicating that the autoionization transition has a strongly resonant component. However, this resonance component amounts to only about 2 % of the photoelectrons, similar to the percentage found in the resonant autoionization observed in N_2O by Baer et al[9].

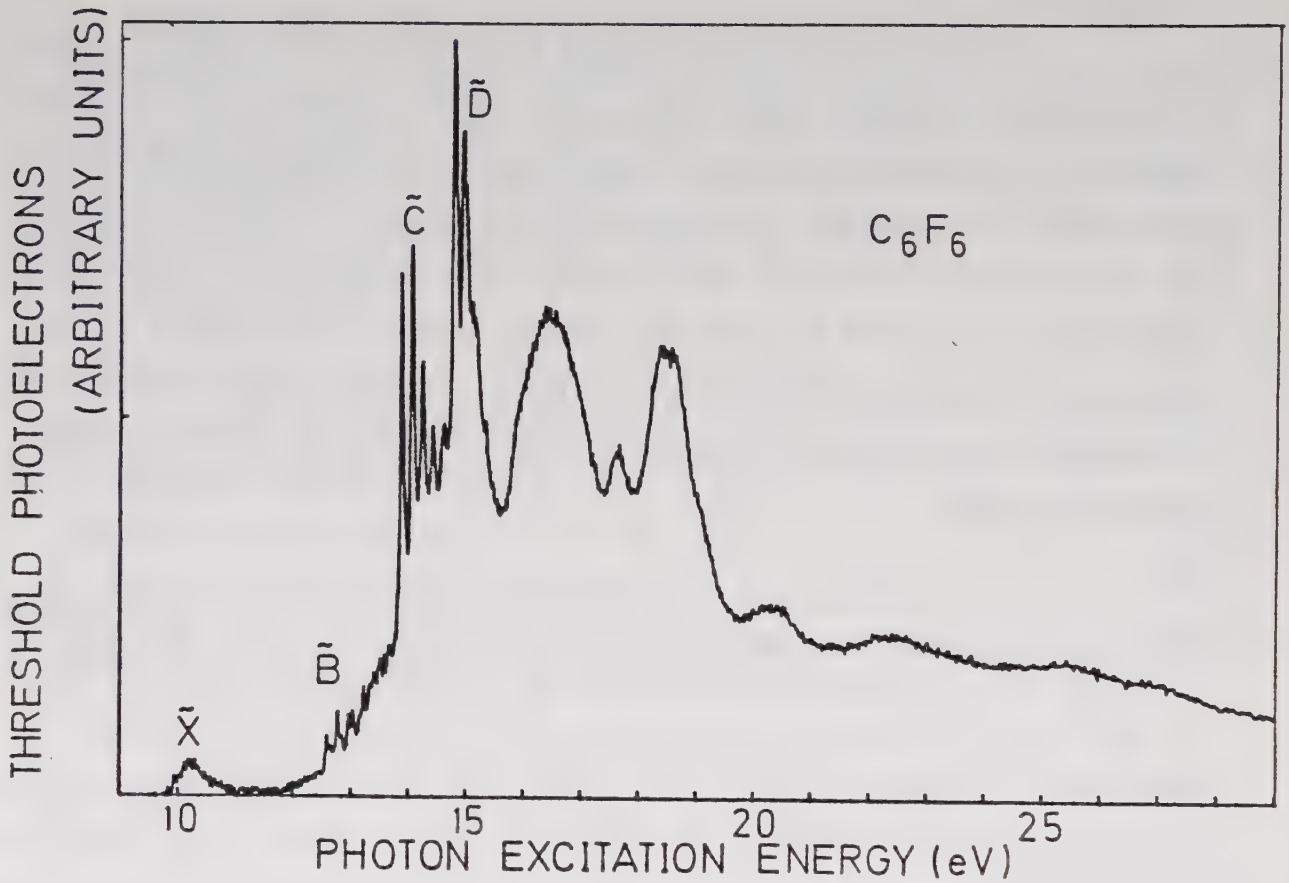


Fig. 10 : Threshold photoelectron spectrum of C_6F_6.

IV - RESULTS AND DISCUSSION ON HEXAFLUOROBENZENE

A - Threshold photoelectron spectrum of C_6F_6

1 - Electronic states of $C_6F_6^+$

Electronic states of $C_6F_6^+$ (Table 1) have been previously investigated by fixed excitation wavelength (HeI and HeII) photoelectron spectroscopy. Fig. 10 shows our TPES of C_6F_6 between 9 and 29 eV excitation energy. The corresponding HeII PES is given in Fig. 1b.

The $\tilde{X}^2E_{1g}$ state, at adiabatic ionization energy 9.930 eV, has a vibrational structure which is well resolved in the HeI PES [14], but less so, in the HeII PES (loss of energy resolution with higher electron kinetic energy) and in our TPES (weak signal). We note however, that with respect to the HeI or HeII PES, our TPES exhibits an important signal in the Franck-Condon gap between the $\tilde{X}$ and $\tilde{B}$ states, similar to, but less important than, the situation in 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$.

The $\tilde{B}^2A_{2u}$ state at 12.595 eV, seen on an expanded TPES energy scale in Fig. 11, shows vibrational peaks corresponding to progressions and combinations involving two modes ν_1 = 1515 cm^{-1} and ν_2 = 525 cm^{-1}. A comparison with the 12-14 eV region in the HeII or HeI (insert Fig. 11) PES reveals that between 13 eV and 14 eV there are a number of vibrational peaks whose relative intensities are markedly modified in going from the PES to the TPES. As we shall see later, these features are considered to have important autoionization components.

The $\tilde{C}$ state at 13.880 eV has a well pronounced vibrational progression in a 1505 cm^{-1} vibrational frequency (Fig.10). The symmetry of this state will be discussed in Section IV.A-3. The highest electronic state which exhibits vibrational structure is the $\tilde{D}$ state at 14.794 eV with two vibrational progressions of 1290 cm^{-1} interval and separated by 430 cm^{-1}. We note that the 1290 cm^{-1} frequency is smaller than the previous PES value of 1420 cm^{-1} reported by Bieri et al [4].

Our TPES is vibrationally structured up to about 15.35 eV, beyond which it has only broad bands. At first sight, this would indicate very rapid predissociation of the ionic states beyond the measured dissociation limit at 15.3 eV[17]. However, we have to temper this interpretation for the following reasons. The HeI and HeII PES show the presence of at least two well resolved states in the 15.8 - 17.0 eV region (calculations predict 4 states[4]), whereas no sub-structure is observed in this interval in our TPES (Fig. 10). It is therefore probable that numerous close lying autoionization features in the TPES (4 ionic states in a small energy interval would generate many Rydberg levels in this region) obscure the state separations in the 15.8 - 17 eV region, so that the absence of structure cannot lightly be assumed to be due to very rapid predissociation. We remark, furthermore, that a clearer view on predissociation rates requires knowledge of breakdown patterns in this energy interval. It is of interest that in our earlier work using HeI or NeI excitation of C_6F_6[2], we found the $C_5F_3^+$ photofragment (onset 15.8 eV) to have an asymmetric TOF peak shape indicating predissociation rates for the process $C_6F_6^+ \rightarrow C_5F_3^+ + CF_3$ of the order 3-4 x 10^6 s^{-1}.

Some further remarks are in order concerning the TPES. Comparison of our TPES results for C_6F_6 (and also for 1,3,5-$C_6F_3H_3$, Section III.A) with the numerous PES studies on the electronic and vibrational structure of the fluorobenzene cations[4,12,14,18] shows that the relative intensities of the various electronic bands can be somewhat different in the TPES as compared with the PES, in particular for the highest π molecular orbital ionization, leading to the $\tilde{X}$ ion state. Indeed, we see in the TPES (Figs. 5 and 10) that the branching ratio (B.R.) of the low lying vibrational bands of the $\tilde{X}$ ground state relative to the B.R. of the $\tilde{B}$ and $\tilde{C}$ states is much smaller than in the corresponding PES (HeI[12,14,19] or HeII, Fig. 1) for both 1,3,5-$C_6F_3H_3$ and C_6F_6. This observation is not special to the case of these particular ions. It is also true for $C_6H_6^+$[15] and indeed for several other species[9,15]. Analoguous results were also obtained by Peatman et al[20] who observed in their detailed study of the photoionization of N_2 that

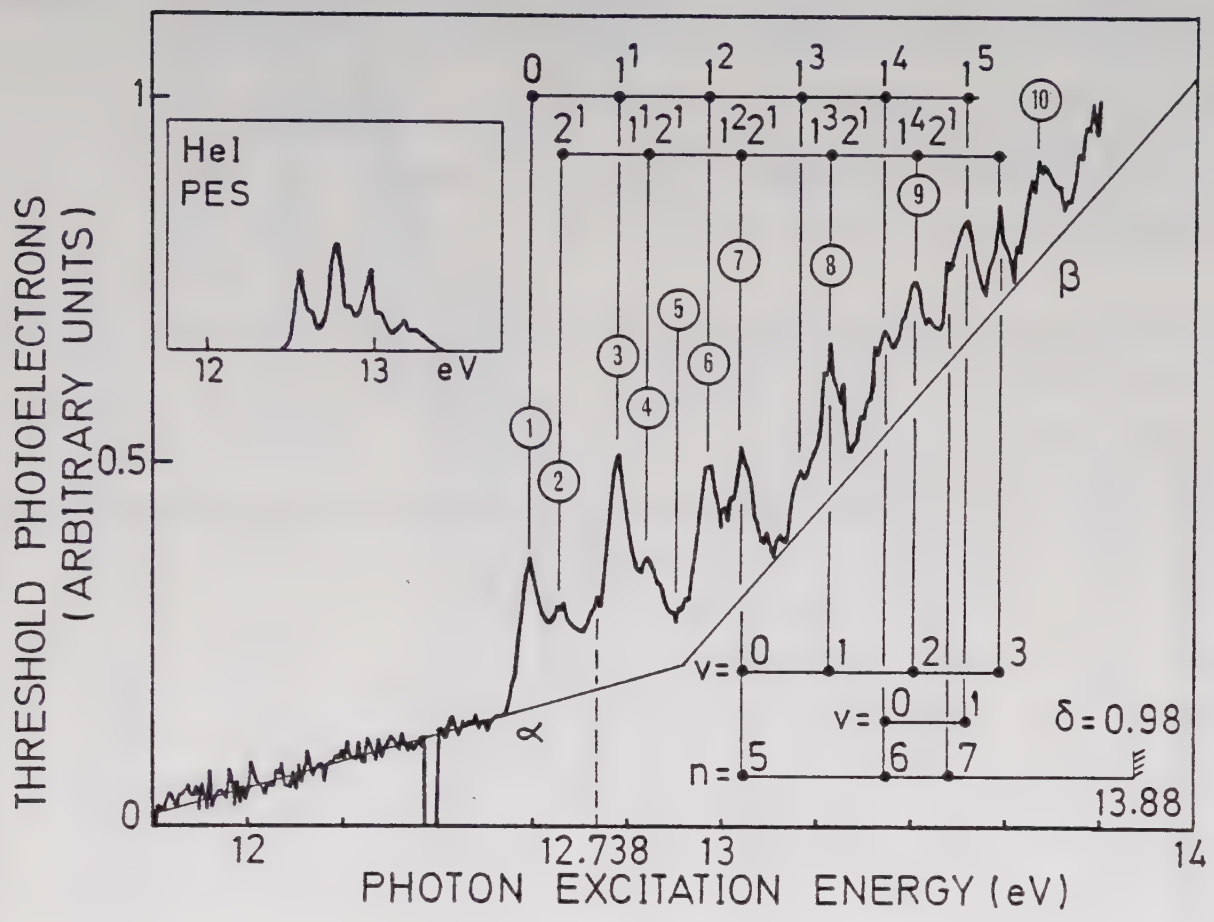


Fig. 11 : Threshold photoelectron spectrum of C_6F_6 in the ion $\tilde{B}$ state region (11.8 - 13.8 eV). Inset : HeI photoelectron spectrum of C_6F_6 [27] in the same energy region. Rydberg series with a quantum defect $\delta = 0.98$, converging to the $\tilde{C}$ state at 13.88 eV, is also shown with its ν_1 vibrational components. Two vibrational progressions of the ion $\tilde{B}$ state are also indicated. The two lines α and β are explained in the text. The circled numbers correspond to the photon excitation energies of Table 4. The zero signal at about 12.4 eV results from a check of detector signal background in the absence of excitation intensity.

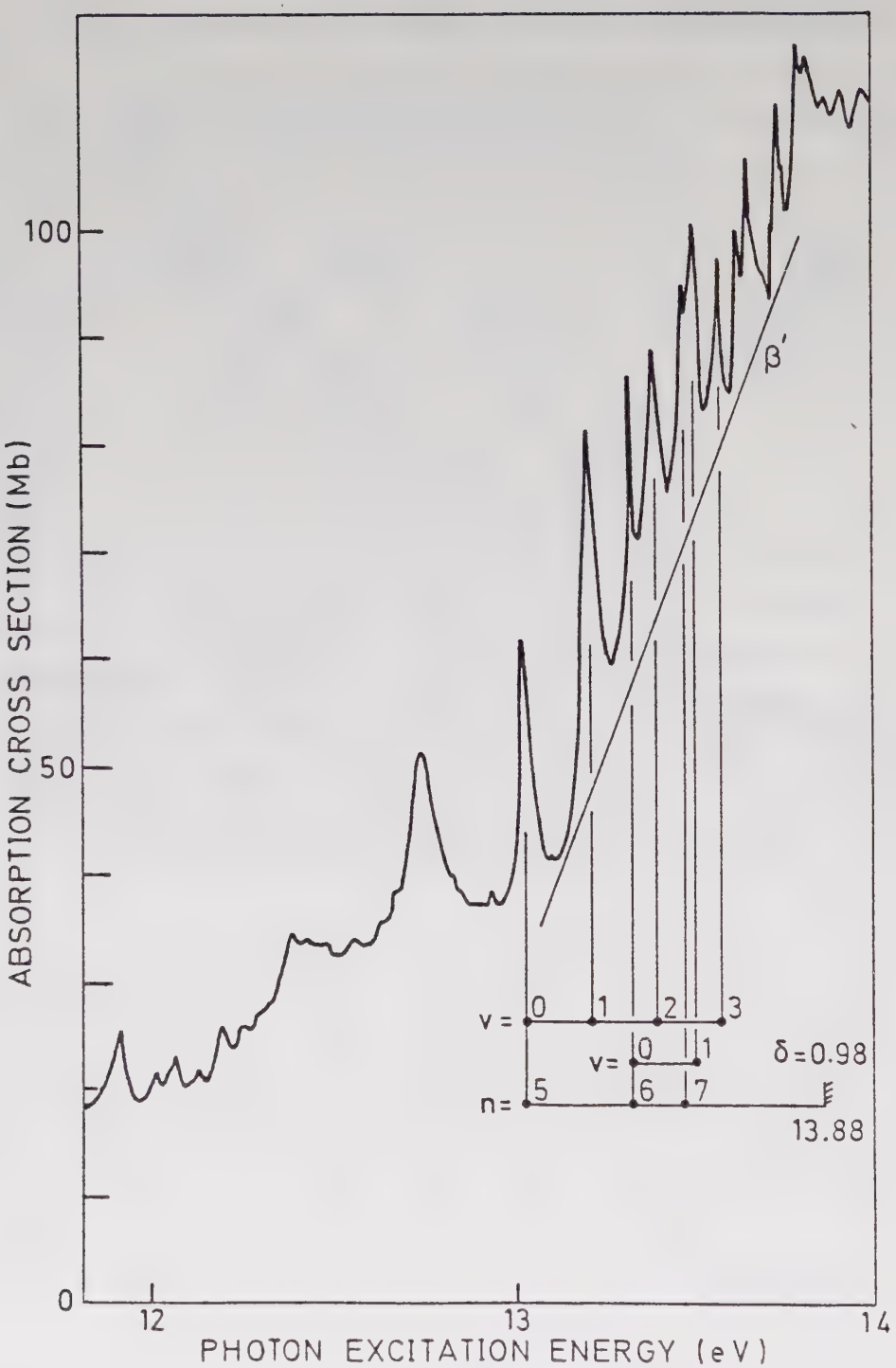


Fig. 12 : Part of the VUV absorption spectrum of C_6F_6 (after Ockenga et al[21], by permission). Our Rydberg assignments differ from those of Ref. 21. See text for assignments and for the meaning of β'.

Table 3 : Autoionizing Rydberg features in C_6F_6 : Column 1 : TPES peak energies (Fig. 11) ; Column 2 : Rydberg band energies from the absorption spectrum of Ref. (21) ; Column 3 : Vibronic energies of the $\tilde{B}$ state calculated by harmonic extrapolation of the first few $\tilde{B}$ levels ; Column 4 : Calculated Rydberg series energies with $\delta = 0.98$, I.P. = 13.880 eV and a vibrational interval 1505 cm^{-1}.

TPES peak energies (eV)	Rydberg band energies in absorption (eV)	Extrapolated vibronic energies of the $\tilde{B}$ state (eV)	Calculated Rydberg series energies (eV)
a)	12.39	-	n = 4 v = 0 12.388
12.738	12.75	12.725 (2^2)	*b)*
13.047	13.05	13.036 ($1^2 2^1$)	n = 5 v = 0 13.038
13.231	13.225	13.224 ($1^3 2^1$)	n = 5 v = 1 13.225
13.341	13.335	13.346 (1^4)	n = 6 v = 0 13.340
13.408	13.415	13.411 ($1^4 2^1$)	n = 5 v = 2 13.412
13.490	13.49	13.476 ($1^4 2^2$)	n = 7 v = 0 13.505
13.520	13.52	13.534 (1^5)	n = 6 v = 1 13.527
13.588	13.59	13.599 ($1^5 2^1$)	n = 5 v = 3 13.599

a) An autoionization peak at 12.39 eV could not have been detected in our experiments since, by chance, this is the photon energy which was blanked out in zero light noise level measurements.

b) The 12.738 (12.75) eV TPES (VUV absorption) band is considered as corresponding to the n = 3 member of a Rydberg series converging to an ionization limit at 14.8 eV ($\tilde{D}$ ion state core).

the B.R. of the low lying vibrational bands of the $\tilde{X}^2\Sigma_g^+$ state is smaller in the TPES than in the PES.

2 - Rydberg states in the TPES of C_6F_6

From Fig. 11 we see that in the 12.6 - 13.8 eV energy region, several peaks observed in the TPES are either absent or are relatively much weaker in the HeI PES. These particular TPES peaks are found to have almost identical energies to those of Rydberg levels converging to the $\tilde{C}$ state of the ion (Table 3). The observed Rydberg energies in Table 3 are those determined by Ockenga et al[21] from their VUV absorption spectrum. The relevant part of the latter is reproduced in Fig. 12.

The excellent agreement between the corresponding values indicates that the TPES features whose energies are given in column 1 of Table 3 are due to autoionization of the quasi-isoenergetic Rydberg states. Our assignments of the Rydberg levels, which differs from that of Ockenga et al[21] (see Section IV.A.3), is given in column 4 of Table 3.

Column 3 of Table 3 gives the vibronic energies and vibrational assignments of $\tilde{B}$ state levels, extrapolated from those of the first few vibrational features observed in the $\tilde{B}$ state part of the TPES in Fig. 11 i.e. calculated with the frequencies ν_1 = 1515 cm^{-1}, ν_2 = 525 cm^{-1}. Since the ion vibronic states above 13 eV in Table 3 have vibrational energies greater than 3500 cm^{-1}, it is possible that the assigned vibrational levels are dynamically mixed with other isoenergetic vibrational levels of appropriate symmetry. However, because only two totally symmetric vibrations can occur for hexagonal $C_6F_6^+$, the vibrational assignments in column 3 of Table 3 are considered as sufficiently valid.

From the excellent agreement between the corresponding values of columns 1, 2 and 3 we postulate that the appearance of autoionization peaks in the TPES is favorized by the quasi-identity

of the Rydberg level energies and those of "acceptor" vibronic levels of the ion. We remark, however, that the energy resolution in our experiment is insufficient to exclude threshold autoionization to two or more close-lying accessible vibronic levels. Nevertheless, and in part for the reasons given in the previous paragraph, we will use, as a first approximation, the ion vibrational assignments in column 3 of Table 3.

It is of interest to determine the relative autoionization probabilities of Rydberg levels, but this requires an accurate and normalized comparison of the integrated intensities of corresponding features in the TPES and the VUV absorption spectrum. This quantitative study is difficult to carry out because of the difference in energy resolution of the absorption spectrum as compared to the TPES and also because of the existence of overlapping spectral features. Nevertheless, an examination of the two spectra has convinced us that the Rydberg autoionization feature at 12.738 eV, which is relatively strong in absorption, is relatively weaker in the TPES as compared with other Rydberg features which approximately coincide with $\tilde{B}$ state levels. This may reflect a lesser degree of resonance between the Rydberg and ion vibronic levels and also the fact that the 12.738 eV Rydberg level has a $\tilde{D}$ state core (see Table 3, note b) rather than the $\tilde{C}$ state core of the other Rydberg levels discussed.

We remark that in the analoguous case of the TPES of C_6H_6, Murray and Baer[15] have observed structure in the Franck-Condon gap between the $\tilde{X}^2E_{1g}$ and $\tilde{B}^2E_{2g}$ states of $C_6H_6^+$. These features have not been analyzed but probably correspond to Rydberg level autoionization. In our case of C_6F_6, the autoionizing Rydberg structures in the TPES are observed in the Franck-Condon gap between the $\tilde{B}$ and $\tilde{C}$ states of the ion but not between $\tilde{X}$ and $\tilde{B}$. In the following we show that in C_6F_6 the observed structures can be assigned to a unique Rydberg series, with vibrational components, converging to the $\tilde{C}$ state of the ion.

3 - Rydberg series analysis and assignment

The Rydberg states of Table 3, observed in absorption, have previously been attributed to two series, having different quantum defects, $\delta = 0.25$ and $\delta = 0.78$, converging to the $\tilde{C}$ state [21]. We have analyzed both the absorption and the TPES data in terms of a single Rydberg series, having vibrational components, as was indeed originally envisaged by Ockenga in his Diplomarbeit[22].

This single series assignment, with vibrational components, is more consistent with the fact that the Rydberg states have an ion $\tilde{C}$ state core, since the $\tilde{C}$ state PES and TPES exhibit a well developed vibrational progression, of interval 1505 cm^{-1}. Figs. 11 and 12 show the bands, discussed here, of the TPES and VUV absorption spectrum respectively. In column 4 of Table 3 are given the assignments and calculated energies of a unique Rydberg series converging to the $\tilde{C}$ state at I.P. = 13.880 eV with a quantum defect $\delta = 0.98$. The vibrational frequency used (1505 cm^{-1}) is indeed close to that of the corresponding mode in the $\tilde{B}$ state (1515 cm^{-1}) and is taken from the observed TPES vibrational structure in the $\tilde{C}$ state on the assumption that the Rydberg states have the same vibrational structure as the corresponding ionic core. There is excellent agreement between the calculated values of column 4 and the experimental TPES and VUV absorption peak energies in columns 1 and 2 respectively.

The value of δ in a Rydberg series is, of course, sensitive to the value of the energy of the ionization limit to which the series converges, since I.P. = $E_n + R/(n - \delta)^2$. However, we can avoid dependence on the I.P. value by calculating δ from our TPES and the absorption results of Ockenga et al[21], taking into account the error limits in the respective E_n energy determinations. The value we obtain is $\delta = 0.90 \pm 0.03$.

A Rydberg series whose quantum defect is ~ 0.9 is usually considered as being of the ns type. However, we also investigated the possibility of reducing the value of n by unity and ordering

the bands as an nd or an nf series, which should have very low δ values ; such assignments were incompatible with our results. Nevertheless, as we shall see, an ns assignment leads to a number of difficulties.

In order to further our discussion, we shall examine the molecular orbital configuration of C_6F_6. Recent HAM/3 calculations of Bieri et al[4] give the following electron configuration :

$$\ldots\ 1e_{2u}^4\ 1b_{2g}^2\ 6e_{1u}^4\ 1a_{2g}^2\ 6e_{2g}^4\ 2b_{2u}^2\ 2a_{2u}^2\ 2e_{1g}^4$$

whereas CNDO/S2 M.O. calculations by Duke et al[18] and MNDO SCF M.O. calculations of Chiang and Worley[23] result in the same M.O. order except for reversal of the position of the $6e_{1u}$ and $1a_{2g}$ orbitals.

The $\tilde{X}^2E_{1g}$ and $\tilde{B}^2A_{2u}$ electronic states of $C_6F_6^+$ are formed by removal of one electron from the $2e_{1g}$ and $2a_{2u}$ M.O.'s respectively. This is consistent with analysis of the $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ optical transition of the ion[5].

The difficulties concerning an ns type assignment for the Rydberg series converging to the ion $\tilde{C}$ state arise in connection with the symmetry assignment of this state. In earlier work, Dujardin et al[2] used the assignment $^2E_{2g}$ for the $\tilde{C}$ state, based on the fluorobenzene ion state correlation analysis of Streets and Ceasar[24]. This amounts to reversal of the order of the $6e_{2g}$ and $2b_{2u}$ orbitals in the electron configuration given above. If this assignement is maintained, it would lead to an $ns\,^1E_{2g} \leftarrow {}^1A_{1g}$ Rydberg series i.e. to a dipole forbidden transition from the $\tilde{X}^1A_{1g}$ ground state of neutral C_6F_6. Such a transition could only acquire intensity via Herzberg-Teller interactions involving excitation of one quantum of a b_{1u}, b_{2u}, e_{1u} or e_{2u} vibration.

Let us turn now to the possible assignment of $\tilde{C}$ as a $^2B_{2u}$ state, corresponding to removal of a $2b_{2u}$ electron, in accordance with the Duke et al[18], Chiang and Worley[23] and Bieri et al[4]

calculations. This would also give rise to a dipole forbidden ns series viz., ns $^1B_{2u} \leftarrow {}^1A_{1g}$ which again could only acquire transition intensity by Herzberg-Teller interactions, in this case via excitation of one quantum of an e_{2g} vibration.

The relatively high intensity of the Rydberg bands in the VUV absorption and in the TPES spectra of C_6F_6 would argue against a forbidden transition. We therefore consider what possible $\tilde{C}$ state assignments could give rise to dipole allowed ns Rydberg transitions. In the orbital scheme given above, allowed ns Rydberg series can only arise from promotion of a $2a_{2u}$ or a $6e_{1u}$ electron. We consider only the latter case since the $2a_{2u}$ ns Rydberg series converges to the $\tilde{B}^2A_{2u}$ state of the ion. Rydberg levels of the ns type converging to a $\tilde{C}^2E_{1u}$ state will have E_{1u} symmetry and so achieve allowed dipole transitions from the ground state. However, from the Duke et al or Chiang and Worley calculations, an electron in the $6e_{1u}$ orbital would have an ionization potential respectively 4.7 eV or 2.9 eV greater than a $2b_{2u}$ electron ; Bieri et al compute this difference to be about 2 eV. It follows that if the $\tilde{C}$ state has $^2E_{1u}$ symmetry, there is a serious disagreement with the ordering of the electronic excited states of $C_6F_6^+$ as deduced from M.O. calculations.

A further assignment that is worth considering, involving allowed transitions, is that the $\tilde{C}$ state is a gerade state giving rise to an np series with an unusually high quantum defect. Only a Rydberg series leading to a $^2E_{2g}$ ion state could correspond to this possibility. This would mean assigning the $\tilde{C}$ state as did Dujardin et al[2] which again creates a conflict with the theoretical calculations which place the ionization potential of an electron in the $6e_{2g}$ orbital about 1 eV higher than for a $2b_{2u}$ electron. Furthermore we have to explain why an np series could have a quantum defect as great as 0.9. This might be related to a conjugation of three factors : (i) the σ nature of the $6e_{2g}$ M.O., (ii) the complex phase pattern to be expected with an electronic wavefunction of E_{2g} symmetry, which would create several nodal planes in the core wavefunctions, (iii) the fact that in a large polyatomic species, the Rydberg orbital will overlap several atomic centers so that orthogonalization of the Rydberg orbital to several centers, coupled

with the necessity of maintaining orthogonality between the Rydberg molecular orbital and the core, could lead to greater core penetration that might be thought possible for a nominal np electron[25].

At the present juncture, although we favour the $^2E_{2g}$ assignment as being the most reasonable, it is not possible to give a definite assignment to the observed Rydberg series converging to the ion $\tilde{C}$ state in hexafluorobenzene. Further progress on this question will require still more refined M.O. calculations and/or using the chemical approach of examining and correlating the analoguous series for the set of $C_6F_nH_{6-n}$ species over the range n = 0 to 6.

4 - Rydberg autoionization to $\tilde{X}^{\pm}_v$ ion levels

Similar to the case of trifluorobenzene, the TPES of C_6F_6 (Fig. 10) shows a broad TPE band under the structure exhibited by the $\tilde{B}$, $\tilde{C}$ (and $\tilde{D}$) states. If we compare (Fig. 11) the TPES in the 12-14 eV region with that of the HeI PES we see that the underlying TPE signal increases markedly above 13 eV. This is the region where a succession of TPES peaks occurs that are absent or very weak in the HeI PES, some of which we have discussed and analyzed as Rydberg features corresponding to levels converging to the ion $\tilde{C}$ state.

As shown in Fig. 11 we fitted the TPE continuum in the region 11.8 - 13.8 eV by two straight lines α and β. Similar to the case of sym-trifluorobenzene (section II.B.2), we consider that the TPE signal underlying these lines corresponds to the formation of $\tilde{X}^{\pm}_v$ levels i.e. high vibrational levels of the $\tilde{X}^2E_{1g}$ ground state of $C_6F_6^+$. In the 11.8 - 12.5 eV region, which is just below the $\tilde{B}$ state, the TPE continuum coincides with the TPES itself and the α line was fitted to it and then extrapolated to the 12.5 - 12.9 eV region. The line β was drawn to fit the TPE continuum underlying the peaks in the 13 - 13.8 eV region as indicated in Fig. 11. Support for these procedures comes from the quantum yield measurements, as will be discussed later.

A line β' was drawn to delimit the background absorption (Fig. 12)

in the region of the $n \geqslant 5$ Rydberg bands converging to the ion $\tilde{C}$ state. It is of interest that the β line (TPES) and β' line (absorption) intersect the energy abscissae (zero intensity) at the same energy, 12.63 eV. From this, it follows that the absorption probability and the number $N(\tilde{X}^{\ddagger}_{v})$ of $\tilde{X}^{\ddagger}_{v}$ states formed by autoionization increase in the same proportion as the excitation energy increases in this region. Since $N(\tilde{X}^{\ddagger}_{v})$ is proportional to the product of the probabilities of photon absorption and autoionization, we deduce that the threshold autoionization yield remains approximately constant over the range 13 - 13.8 eV.

A further remark is in order concerning the nature of the underlying continua. In the absorption spectrum this may correspond to absorption to the unbounded part of high lying superexcited states of C_6F_6, similar to what has been envisaged for some alkane molecules[25]. From the M.O. calculations of Duke et al[18] and of Bieri et al[4] we deduce that allowed $\sigma^{*} \leftarrow \sigma$ transitions could occur for C_6F_6 in this spectral region. Such $\sigma^{*} \leftarrow \sigma$ transitions will be expected to involve dissociative C-F bonds in the excited states. Indeed, the energy of the onset of the rise in background absorption (∿ 12 eV) is very reasonable for an n = 3 member of a Rydberg series converging to a $C_6F_6^{+}$ dissociative ion state since we know that the dissociation threshold for $C_6F_6^{+}$ is at 15.3 eV[17]. Furthermore, since the behaviour of the TPE continuum is proportionally similar to the VUV absorption continuum, the above reasoning would lead to consider that part of the molecules produced in the dissociative superexcited states can autoionize before dissociation occurs. We note also that the photoelectron TOFD measured at a number of excitation energies indicates that the autoionization has a small resonant component although less evident than in the case of sym-trifluorobenzene.

5 - Rydberg autoionization branching ratios in the 13 - 13.8 eV region

The Rydberg levels in the 12.6 - 14 eV region can auto-

ionize not only to $\tilde{X}^+_v$ levels but, as we have previously seen, also to $\tilde{B}_v$ (and, above 13.88 eV, to $\tilde{C}$) ion vibronic levels. From the photoelectron TOF distribution, as discussed earlier, we can obtain the energy distribution of the photoelectrons and therefore of all ionic states formed at each excitation energy. In particular it indicates the relative number of ionic states which are produced at threshold, i.e. at the same energy as the excitation energy. But from the photoelectron TOFD alone we cannot deduce the $\tilde{X}/\tilde{B}$ branching ratio of ions produced by threshold autoionization of Rydberg states. We therefore use, as for the case of sym-trifluorobenzene, the molecular property of fluorescence depending only on the $\tilde{B}$ state population in order to obtain the branching ratio.

We shall see in the next section that $C_6F_6^+$ fluorescence photons are observed in coincidence with threshold autoionization of Rydberg levels. From our previous discussion we infer that these photons result from radiative decay of vibrationally excited $\tilde{B}$ states produced by threshold autoionization. We argued previously that the underlying TPES continuum, fitted by the β line in the region 13 - 13.8 eV, corresponds to autoionization to highly vibrationally excited ions in the $\tilde{X}$ ground state ; by extension, the TPE signal above this line in the 13 - 13.8 eV region is interpreted as being due to Rydberg levels undergoing threshold autoionization to isoenergetic vibrationally excited $\tilde{B}$ states (Fig. 11). This is supported by the fact that with this interpretation we determine fluorescence quantum yields of the corresponding $\tilde{B}(v')$ levels (see part IV.B.2) which are similar to results obtained by Maier and Thommen using a method in which only direct ionization is involved[3].

B - Fluorescence from excited states of $C_6F_6^+$

1 - Total fluorescence excitation spectrum

Fig. 13a shows the total fluorescence excitation spectrum from 9 eV to 29 eV corrected as indicated in Section II.B. The on-

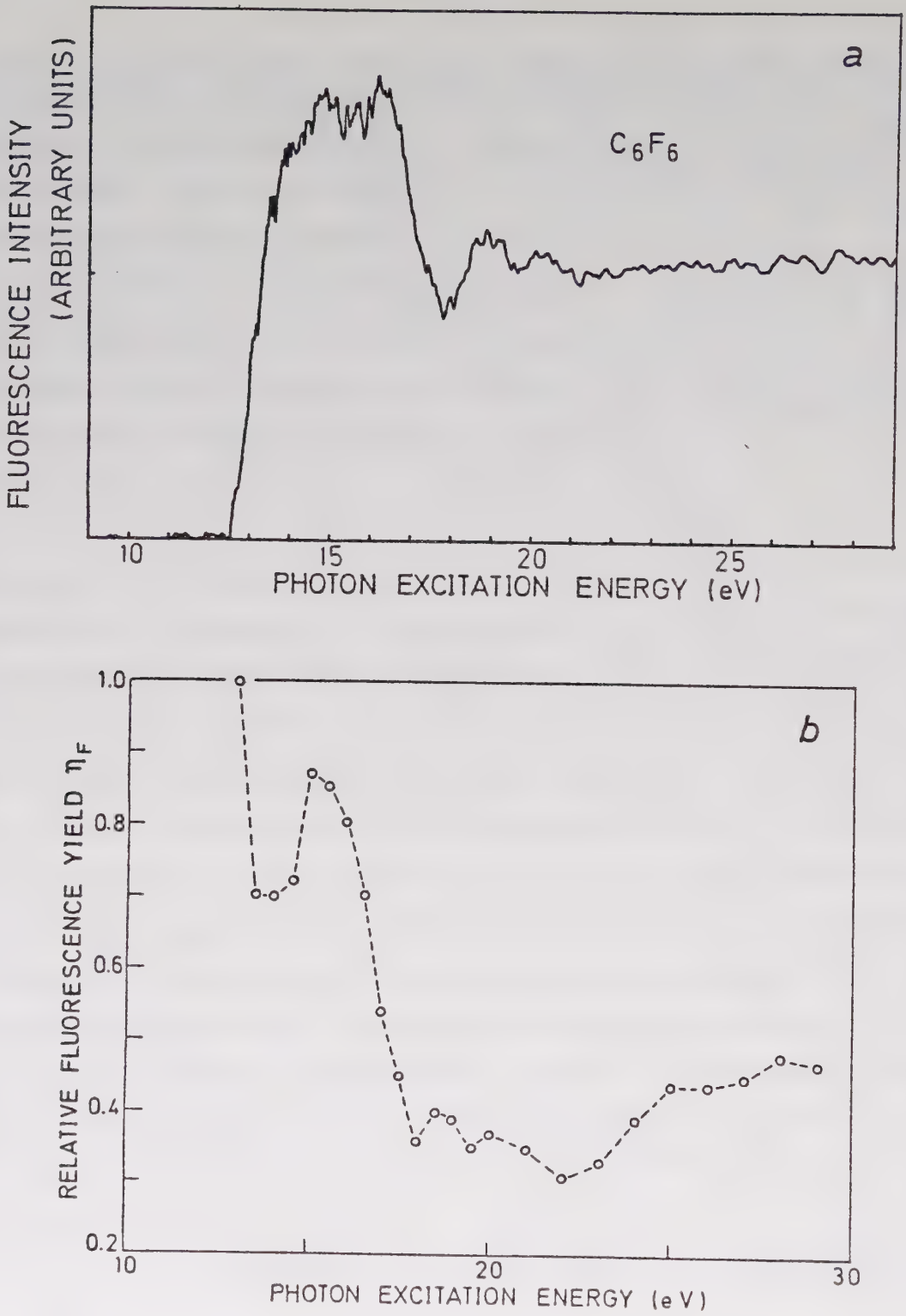


Fig. 13 : Hexafluorobenzene : a) Total fluorescence excitation spectrum with a fluorescence spectral window 3800-7000 Å ; b) Relative fluorescence yield η_F determined as explained in the text.

set of fluorescence (spectral window 3800 - 7000 Å) coincides in energy with the threshold for formation of the emitting $\tilde{B}$ state of $C_6F_6^+$. This result indicates that the fluorescence observed in this region is essentially ion emission. We have made comparative measurements at 0.5 eV excitation energy intervals of our total fluorescence intensity I_F and the absorption intensity I_A reported by Koch and co-workers[21,22,26] over the 13 - 29 eV range. From this we obtain the relative fluorescence yield $\eta_F = I_F/I_A$ which is shown in Fig. 13b. We observe that η_F drops off at energies higher than 13 eV, with a minimum around 14 eV rising again through the $\tilde{C}$ state region to a secondary maximum at 15 eV where the $\tilde{D}$ state channel has opened up. At higher energies, η_F drops again, diminishing by a factor of 3 by the time 22 eV is reached.

In this connection, it is interesting to note that the M.O. calculations of Bieri et al[4] (and also of Chiang and Worley[23]) indicate that a large number of ion states (12 states), and therefore a large number of converging Rydberg states, should occur between 15.61 and 21.45 eV, whereas there are only two further states predicted (at 25.32 and 29.04 eV) to occur between 21.45 and 29 eV. The opening up of many new ion channels, including dissociation channels[2,17], between 15.61 and 21.45 eV, will certainly cause a decrease in the branching ratio for forming the ion $\tilde{B}$ state and so account for the decrease in relative fluorescence yield over this energy region.

We remark that the ratio of relative fluorescence yields at 21.22 eV and 16.85 eV is equal to the ratio of the branching ratios for $\tilde{B}$ state formation on excitation by HeI and NeI lamps derived from photoelectron spectroscopy results, and used in PIFCO studies on C_6F_6[2]. We consider that this confirms the validity of our relative fluorescence yield estimations, if we accept the implicit suggestion that the ionization yields ϕ_i of C_6F_6 at 16.85 eV and 21.22 eV have the same value. It is indeed a reasonable assumption that $\phi_i \sim 1$ at energies 7 eV and more above the first ionization potential[1]. Furthermore, this result implies that at

Table 4 : Fluorescence quantum yields ϕ_F and lifetimes τ of selected vibronic levels of $C_6F_6^+$. The circled numbers correspond to the same excitation energies as in Fig. 11. The band assignments shown in Fig. 11 are discussed in the text.

Photon Excitation Energy (eV)	Band assignment	ϕ_F	τ (ns)
① 12.59	$\tilde{B}\ 0^0$	1.07 ± 0.10	49 ± 2
② 12.65	2^1	0.81 ± 0.12	41 ± 4
③ 12.77	1^1	0.97 ± 0.10	46 ± 4
④ 12.84	$1^1 2^1$	0.75 ± 0.15	42 ± 4
⑤ 12.92	$1^1 2^2$?; valley	0.81 ± 0.12	41 ± 4
⑥ 12.98	1^2	0.81 ± 0.12	41 ± 4
⑦ 13.04	$1^2 2^1$	0.54 ± 0.08	43 ± 4
⑧ 13.22	$1^3 2^1$	0.45 ± 0.07	29 ± 2
⑨ 13.40	$1^4 2^1$	0.25 ± 0.04	17 ± 2
⑩ 13.68	$1^5 2^2$?	0.07 ± 0.01	8 ± 1
⑪ 13.88	$\tilde{C}\ 0^0$	0.008 ± 0.001	1.7 ± 1

least up to 21.22 eV, the fluorescence we detect in the 3800 - 7000 Å spectral window is due only to the $C_6F_6^+$ ion. The rise in the η_F value between 22 and 29 eV might be due to the formation of excited ion fragments fluorescing in the visible region, but there is insufficient (spectroscopic) evidence to prove this point. We remark that the expected neutral fragments such as CF[28] and CF_2[29] emit below the lower wavelength limit of our fluorescence spectral window, and so would not be detected in our fluorescence excitation experiment.

2 - Fluorescence quantum yield and lifetime of energy selected levels of $C_6F_6^+$

The results of the TPEFCO experiments on hexafluorobenzene are shown in Table 4. Three energy regions will be examined. The first includes the lower vibrational levels of the $\tilde{B}$ state (from N° 1 to N° 5) produced by direct ionization. In this region, the TPE signal $N_e(\tilde{X}_v^+)$ corresponding to the formation of the $\tilde{X}_v^+$ levels was taken as that below the line α in Fig. 11, as discussed in Section III.A. The TPES branching ratio for forming the $\tilde{B}$ state at a given energy was then obtained by subtraction of the $\tilde{X}$ state signal from the total TPE signal. The results show that for $\tilde{B}$ state vibrational peaks, the fluorescence quantum yield ϕ_F is approximately unity except for levels where the 525 cm^{-1} frequency mode ν_2 is excited, for which ϕ_F is less than unity and the lifetime τ is reduced.

The second region includes the vibrationally excited $\tilde{B}$ states (N° 6 to N° 10) produced by direct ionization (N° 6) and/or by autoionization of Rydberg states. The TPE background corresponding to the formation of the $\tilde{X}$ state here increases very rapidly with energy, following the steeper straight line β of Fig. 11. In this region the ϕ_F and τ values (Table 4) decrease very quickly with excitation energy.

The third region involves the $\tilde{C}$ state. A TPEFCO measurement at 13.88 eV shows a very weak fluorescence in coincidence with

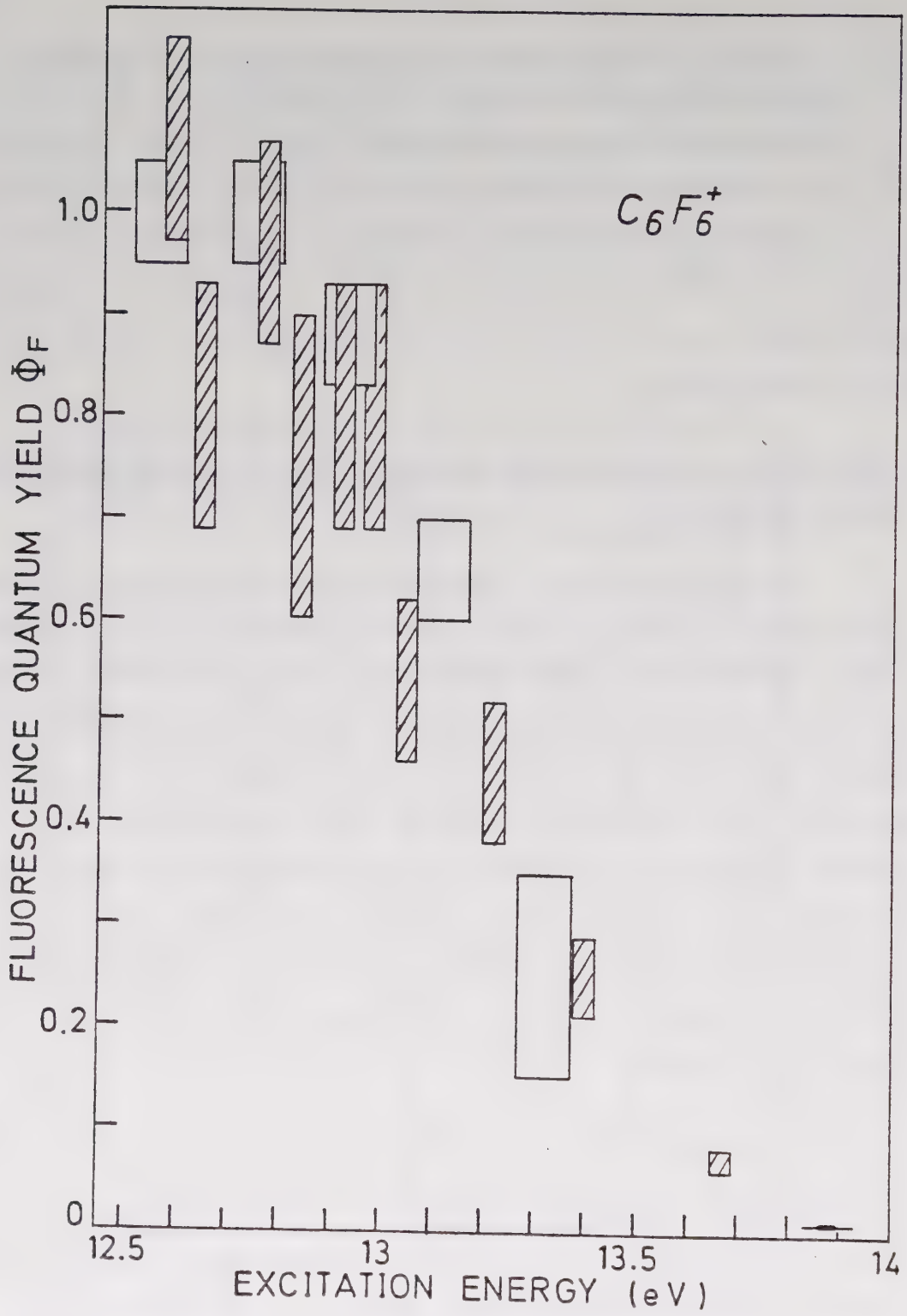


Fig. 14 : $C_6F_6^+$: Fluorescence quantum yields as a function of excitation energy. Hatched rectangles are TPEFCO values from Table 4. Clear rectangles are the data of Maier and Thommen taken from Ref. 3.

the $\tilde{C}$ state origin as was found for the case of sym-trifluorobenzene. We remark that the ϕ_F and τ values at 13.88 eV are close to the lower limit of measurable values.

In Fig. 14 we compare our fluorescence quantum yield values with those of Maier and Thommen[3] over the energy range 12.5 - 14 eV. We recall that the M-T photoelectron-fluorescence photon coincidence method used a fixed excitation wavelength (HeI), so excluding autoionization processes in this energy region, and that their results are of lower resolution than our own, as indicated in Fig. 14. The agreement between the two sets of results on fluorescence quantum yields (and lifetimes, cf. Ref. 3) is good for comparable vibronic energies and justifies, a posteriori, our method for determining branching ratios for forming the $\tilde{B}_v$ and $\tilde{X}^+_v$ ion levels. We note however, that at certain vibronic energies, not studied by Maier and Thommen, the ϕ_F values do not evolve monotonically as a function of internal energy. These particular vibronic levels involve excitation of the ν_2 mode in the $\tilde{B}^2A_{2u}$ state ; the significance of this result will be discussed in the companion paper[6].

Previous experiments using the photoion-photon (fluorescence) coincidence (PIFCO) method provided mean values of $\bar{\phi}_F$ and $\bar{\tau}$ over all vibrational $\tilde{B}$ states accessible by HeI or NeI excitation[2,8]. The $\bar{\tau}$ = 53 ± 5 ns value found is somewhat larger than the present values, due to the greater dispersion of the $C_6F_6^+$ photoion flight times in the PIFCO technique as compared with the dispersion of photoelectron flight times in the TPEFCO method. (A discrepancy between $\bar{\tau}$ values obtained from PIFCO and TPEFCO measurements did not show up for 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ because of the relatively greater proportion of fluorescence involving the $\tilde{C}$ state in this ion). The $\bar{\phi}_F$ = 0.44 ± 0.10 PIFCO result for $C_6F_6^+$ can be compared with a mean value over the resolved (selected) $\tilde{B}$ state vibrational levels. Using the results of Table 4 and the photoelectron spectrum used in Ref. 2, we obtain a mean value over the $\tilde{B}$ state $\bar{\phi}_F \sim 0.65$ in reasonable agreement with the PIFCO result. The same estimation, using the results of Maier and Thommen[3], yields

the mean value $\bar{\phi}_F = 0.90$. We believe our 0.65 value to be more accurate because it takes into account the non-monotonic dependence of ϕ_F on vibrational energy in the $\tilde{B}$ state.

REFERENCES

1) R.S. Berry and S. Leach, "Elementary Attachment and Detachment Processes II", in Advances in Electronics and Electron Physics, 57, 137 (1981).

2) G. Dujardin, S. Leach and G. Taieb, Chem. Phys. 46, 407 (1980).

3) J.P. Maier and F. Thommen, Chem. Phys. 57, 319 (1981).

4) G. Bieri, L. Åsbrink and W. Von Niessen, J. Electron Spectrosc. and Relat. Phenom. 23, 281 (1981).

5) C. Cossart-Magos, D. Cossart and S. Leach, Mol. Phys. 37, 793 (1979).

6) G. Dujardin and S. Leach, J. Chem. Phys. (submitted).

7) For reviews of recent experimental and theoretical work, see :

a) K.F. Freed, Top. Appl. Phys. 15, 23 (1976)

b) P. Avouris, W.M. Gelbart and M.A. El-Sayed, Chem. Revs. 77, 793 (1977)

c) Radiationless Transitions, ed. S.H. Lin, Academic N.Y. (1980).

8) S. Leach, G. Dujardin and G. Taieb, J. Chim. Phys. 77, 705 (1980).

9) T. Baer, P-M. Guyon, I. Nenner, A. Tabché-Fouhaillé, R. Botter, L.F.A. Ferreira and T.R. Govers, J. Chem. Phys. 70, 1585 (1979).

10) P. Morin, I. Nenner, P-M. Guyon, O. Dutuit and K. Ito, J. Chim. Phys. 77, 605 (1980).

11) M. Allan, J.P. Maier and O. Marthaler, Chem. Phys. 26, 131 (1977).

12) C.R. Brundle, M.B. Robin and N.A. Kuebler, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1466 (1972).

13) R. Gilbert, P. Sauvageau and C. Sandorfy, Chem. Phys. Lett. 17, 465 (1972).

14) W.C. Price, A.W. Potts, A. Gabriel and T.A. Williams, Molecular Spectroscopy, edited by A.R. West (Institute of Petroleum), Chapter 18 (1977).

15) P.T. Murray and T. Baer, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 30, 165 (1979).

16) A.W. Johnson and R.G. Fowler, J. Chem. Phys. 53, 65 (1970).

17) M-Th. Praet, M-J. Hubin-Franskin, J.P. Delwiche and R. Schoos, Organic Mass Spectr. 12, 297 (1977), and private communication from Dr. Hubin-Franskin.

18) C.B. Duke, K.L. Yip and G.P. Ceasar, J. Chem. Phys. 66, 256 (1977).

19) D.W. Turner, C. Baker, A.D. Baker and C.R. Brundle, "Molecular photoelectron spectroscopy", Wiley-Interscience, New York, 1970).

20) W.B. Peatman, B. Gotchev, P. Gürtler, E.E. Koch and V. Saile, J. Chem. Phys. 69, 2089 (1978).

21) K.E. Ockenga, P. Gürtler, S.S. Hasnain, V. Saile and E.E. Koch, VI International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Charlottesville (1980).

22) K.E. Ockenga, Diplomarbeit, Univ. Hamburg (1979).

23) H.J. Chiang and S.D. Worley, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 21, 121 (1980).

24) D.G. Streets and G.P. Ceasar, Mol. Phys. 26, 1037 (1973).

25) M.B. Robin, "Higher Excited States of Polyatomic Molecules" Vol. 1, Acad. Press N.Y. (1974).

26) E.E. Koch, in "Synchrotron Radiation - Techniques and Applications", ed. C. Kunz, Springer-Verlag (1979), p. 315.

27) J. Maier, private communication.

28) K.P. Huber and G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure IV. Constants of Diatomic Molecules. Van Nostrand - Reinhold, N.Y. (1979).

29) G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules. Van Nostrand, N.Y. (1966).

V.3. Article n° 2

Superexcited and Ionic State Relaxation Processes in VUV Excited Sym-Trifluorobenzene and Hexafluorobenzene.

II. Internal Energy Dependent Radiationless Transitions

Gérald Dujardin and Sydney Leach

Laboratoire de Photophysique Moléculaire du C.N.R.S.
Bâtiment 213 - Université Paris-Sud
91405 - Orsay Cédex, France

SUMMARY

From fluorescence quantum yields ϕ_F and lifetimes τ measured by the threshold photoelectron-fluorescence photon coincidence (TPEFCO) method, reported in Part I, the radiative k_r and nonradiative k_{nr} relaxation rates have been determined for energy selected states of 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ and $C_6F_6^+$. k_{nr} is less than 10^6 s^{-1} in the $\tilde{B}$ state energy region of 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ and an exponential dependence of k_{nr} as a function of the selected energy was found in the $\tilde{C}$ and $\tilde{D}$ energy regions of this ion. The nonradiative relaxation of fluorescent states of 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ and $C_6F_6^+$ involves coupling to high vibrational levels of their ground states. Emission properties, in particular the k_r rates, are used to demonstrate the existence of radiationless coupling between the $\tilde{C}$ and $\tilde{B}$ states for both ions. For large vibrational energies in the $\tilde{B}^2A_{2u}$ state of $C_6F_6^+$ k_{nr} increases quasi-exponentially with the internal vibrational energy E_v in agreement with results of Maier and Thommen who used a different experimental technique. Below 3100 cm^{-1}, k_{nr} no longer depends monotically on E_v and is found to be sensitive to the particular vibrational mode excited in the $\tilde{B}$ state. This mode selectivity was not reported in the lower resolution work of Maier and Thommen. Model calculations of the relative k_{nr} rates as a function of specific vibrational levels of $C_6F_6^+$ in the $\tilde{B}$ state were made using the nonintegral occupation number method to determine the appropriate Franck-Condon factors. The results reproduce our experimentally observed mode selective behaviour of k_{nr} in $C_6F_6^+$. Comparison with experiment shows that with the increasing values of E_v the excited vibronic state gradually loses its memory of initial mode composition, exhibiting vibrational redistribution to a degree which increases with internal vibrational energy. It is postulated that in superexcited Rydberg states radiationless coupling between ion core electronic states could exist, analoguous to that demonstrated for the free ions ; this can be used to interpret various aspects of autoionization processes in 1,3,5-$C_6F_3H_3$, and especially in C_6F_6, reported in Part I.

I - INTRODUCTION

Intramolecular nonradiative transitions (NRT) in neutral species have been much studied in the last few years[1]. As shown elsewhere[2], there exist specific advantages in studying open-shell molecular ions for testing theoretical NRT models. However, experimental studies on such species have been comparatively rare, so far. In a companion paper (Part I)[3] measurements of the fluorescence quantum yields and lifetimes of energy selected levels of sym-trifluorobenzene and hexafluorobenzene cations, formed by direct and/or by auto-ionization, were reported. Level selection was made by monochromatized VUV excitation from a synchrotron radiation source, coupled with threshold photoelectron (TPE) detection. Measurement of coincidences between the TPE and the fluorescence photons, constituting the TPEFCO technique, enabled us to determine the lifetime $\tau(v)$ and fluorescence quantum yield $\phi_F(v)$ of the v level. The radiative $k_r(v)$ and nonradiative $k_{nr}(v)$ rates can then be calculated using the following relations :

$$k_r(v) = \phi_F(v)/\tau(v) \; ; \; k_{nr}(v) = \left[1 - \phi_F(v)\right]/\tau(v) \quad \ldots \qquad (1)$$

In previous work, using the photoion-fluorescence photon coincidence (PIFCO) method, Dujardin et al[4] have measured the lifetimes $\bar{\tau}$ and fluorescence quantum yields $\bar{\phi}_F$, averaged over the vibrational levels of the $\tilde{B}$ electronic states of 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ and $C_6F_6^+$ populated by the HeI (21.22 eV) or NeI (16.85 eV) excitation of the parent molecules. ϕ_F and τ measurements on energy selected levels have recently been made by Maier and Thommen (M-T)[5] who photoionized with HeI radiation and measured coincidences between energy analyzed photoelectrons and fluorescence photons (PEFCO technique). The energy selection in our TPEFCO study (< 45 meV) is much better than that of Maier and Thommen (∿ 100 meV). Furthermore our time resolution enables us to measure shorter lifetimes (> 1 ns) than in the M-T experiment (> 30 ns) and so makes accessible the determination of the decay rates of a greater number of levels.

Both TPEFCO[3] and PEFCO[5] measurements have shown that the fluorescence quantum yields for selected ion energies of 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ and $C_6F_6^+$ are less than unity for certain energies. The less than unity ϕ_F values imply the existence of nonradiative transitions to vibronic levels of lower lying states (here essentially the ground state). We will call this the electronic nonradiative transition (ENRT) process, since coupling occurs between two (or more) electronic states, in order to distinguish it from intramolecular nonradiative transitions within a single electronic state i.e. intramolecular vibrational redistribution (IVR) (vibrational nonradiative transitions : VNRT = IVR). This last process can occur both in the optically excited state which couples to the final states, and in the latter. We will have occasion to return to this question.

Our results show the existence of ENRT processes in the $\tilde{B}$ state of $C_6F_6^+$ and in the $\tilde{C}$ states of both $C_6F_6^+$ and 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$. $\tilde{B}$ state vibrational levels of 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ do not undergo significant ENRT since we have shown in Part I[3], in agreement with Maier and Thommen[5], that $\phi_F \sim 1$ for levels between 12.35 and 13 eV.

After a brief review of the electronic states of the system studied, we present the applicable ENRT model, which is that of the large molecule (the so-called statistical limit) case. Two general laws of how ENRT varies as a function of internal energy are discussed. Our chief concern is with the second law which deals with the variation of ENRT rate as a function of internal (vibrational) energy in the optically excited electronic state. Analysis of our experimental data reveals the very interesting phenomenon of mode selective behaviour for ENRT in the $\tilde{B}$ state of $C_6F_6^+$. Interpretation of our results involves the determination of the promoting and accepting modes in ENRT and a model calculation of the relative nonradiative rates for different optically excited initial levels. This is the first such calculation for a molecular ion. Evidence for the gradual onset of vibrational redistribution as a function of internal energy is presented and discussed. We then consider

the ENRT processes which occur on excitation of the $\tilde{C}$ states of $C_6F_6^+$ and 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ and show that competition can exist between autoionization and nonradiative relaxation processes in the ionic core of C_6F_6 Rydberg states.

II - THE SYSTEMS STUDIED

The electronic states of the ions involved in this work are as follows, where the adiabatic energies and symmetries given proceed from the analysis of threshold photoelectron spectra (TPES) carried out in Part I[3] :

1,3,5-$C_6F_3H_3^+$: $\tilde{X}^2E''$ (9.64 eV), $\tilde{B}^2A_2''$ (12.35 eV), $\tilde{C}^2A_2'$ (13.19 eV), $\tilde{D}^2E'$ ($\sim$ 13.75 eV).

$C_6F_6^+$: $\tilde{X}^2E_{1g}$ (9.930 eV), $\tilde{B}^2A_{2u}$ (12.595 eV), $\tilde{C}^2E_{2g}$ (13.880 eV), $\tilde{D}^2B_{2u}$ (14.794 eV).

Vibrational levels populated in the nondegenerate electronic excited states of these cations involve only totally symmetrical modes. These modes and their corresponding frequencies are discussed in Part I and will be recalled in the present paper when necessary.

The lowest dissociation limit of these cations is 15.3 eV for $C_6F_6^+$[6] and can be estimated to be about 15.4 eV for 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$[7]. The excited electronic states that concern us lie below these limits. Nonradiative relaxation processes involving these states must therefore involve nondissociative processes.

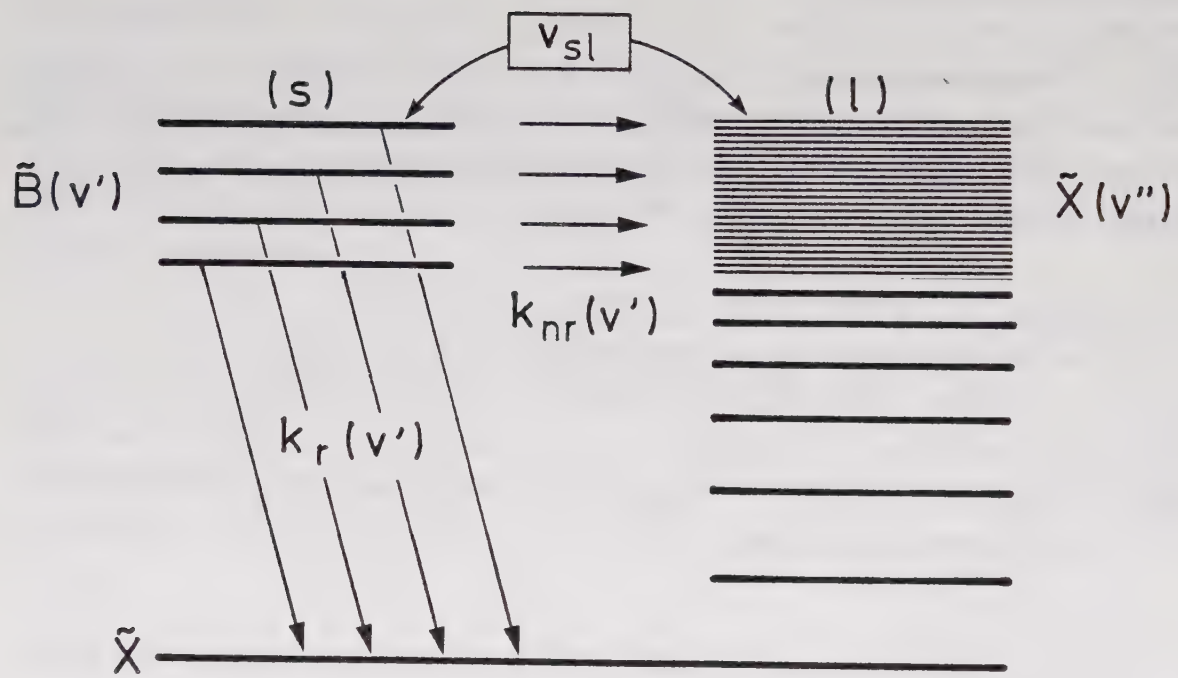


Fig. 1 : Vibronic coupling scheme of electronic nonradiative transitions in 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ and $C_6F_6^+$.

III - ELECTRONIC NONRADIATIVE TRANSITIONS IN THE LARGE MOLECULE CASE : GENERAL REMARKS ON THE APPLICATION TO 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ AND $C_6F_6^+$

In previous work[2,4] we discussed ENRT from the vibronic $\tilde{B}(v')$ levels as being due to internal conversion to isoenergetic $\tilde{X}(v")$ vibronic levels of the electronic ground state. In this model (see Fig. 1) each initial Born-Oppenheimer $|s>$ state (i.e. each $\tilde{B}(v')$ level) is coupled by the intramolecular nonadiabatic potential $v_{s\ell}$ to the set of ℓ states ($\tilde{X}(v")$ levels).

For $C_6F_6^+$ and 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$, no complications arise from other nonradiative transitions such as intersystem crossing to quartet states or predissociation, both of which are expected to lie higher than the $\tilde{B}$ and $\tilde{C}$ states. Furthermore, the low pressure in our experiments makes the effect of collisions negligible as compared to the electronic intramolecular processes.

The PIFCO results of Dujardin et al[4] have previously shown that ENRT in fluorobenzene cations corresponds to the so-called large molecule case of radiationless transitions[1]. In this, ENRT from the vibronic $|s>$ state of energy E_s corresponds to an irreversible transition to quasi-isoenergetic $\ell(\equiv \tilde{X}(v"))$ states (energy E_ℓ) with a rate given by :

$$k_{s\to\ell} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\ell} v_{s\ell}^2 \, \delta(E_s - E_\ell) \qquad (2)$$

The nonradiative rate $k_{s\ell}$ can be extracted very simply from the experimental fluorescence quantum yield $\phi_F(s)$ and lifetime $\tau(s)$ of the corresponding $|s>$ vibronic level by the relation :

$$k_{s\to\ell} = k_{nr} = [(1 - \phi_F(s)]/\tau(s) \qquad (3)$$

Before proceeding to a detailed study of the $k_{s\to\ell}$ rates for energy selected levels of 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ and $C_6F_6^+$, we briefly discuss two general laws concerning the energy dependence of the nonradiative rate.

We denote $E_s = E_0 + E_v$ as the total energy of the $|s\rangle$ state where E_0 is the electronic energy of the initial electronic state ($\tilde{B}$ state for fluorobenzene cations) relative to the final electronic state (e.g. the $\tilde{X}$ state) and E_v is the vibrational energy in the initial electronic state.

It has been shown by many authors (recent reviews are listed in Ref. 1) that $k_{s\ell}$ can be expressed as an exponentially decreasing function of the electronic energy gap E_0 (energy gap law). This can be derived from equation (2) on the basis of a number of approximations (in particular, that $v_{s\ell}$ can be written as a single product of an electronic factor and a vibrational overlap integral), and should be valid when the energy gap E_0 is large compared with the vibrational quantum of an acceptor mode. The electronic energy gap E_0 cannot, of course, be varied experimentally, except if we compare the members of a class of related species with different E_0 but for which the electronic part of $v_{s\ell}$ is expected to be approximately constant. This was done by Leach et al[2] using the mean values $\bar{\phi}_F(\tilde{B})$ and $\bar{\tau}(\tilde{B})$ measured for the occupied $\tilde{B}$ vibronic levels of eight fluorobenzene cations. Though many intrinsic factors discussed by Dujardin et al[4] can change from one fluorobenzene cation to another, an approximate exponential decrease of $\bar{k}_{nr}$ with E_0 was observed experimentally[2].

The decrease of $\bar{k}_{nr}$ with E_0 is related to the decrease of the Franck-Condon factors derived from $v_{s\ell}$ in equation (2) ; the larger is E_0, the larger the possible vibrational energy changes from $|s\rangle$ to (ℓ) and the smaller is the overlap of vibrational functions.

In the present work we are concerned more particularly with the second general law of ENRT in "large molecules". This predicts an increase of $k_{nr}(E_0+E_v)$ when E_v increases, valid for moderate and large values of the energy gap E_0[1a]. This trend was observed in a number of experiments concerning neutral molecules[1] and is expected as a result of numerous calculations starting from equation (2)[1a]. In their PEFCO study of a number of fluorobenzene cations Maier and Thommen[5] found that $k_{nr}(E_v)$ increases with E_v. However, in many cases their k_{nr} values were not directly determined from

ϕ_F and τ but involved assuming a constant value of the radiative constant k_r (cf equation 1) for levels whose τ was less than $\sim$ 30 ns, e.g. at ion energies greater than 13.12 eV for $C_6F_6^+$ and greater than 12.79 eV for 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$. The better time resolution in our TPEFCO experiments enabled us to check this assumption (which we find to be invalid at certain energies, see later) and make more direct determinations of k_{nr} for a number of energy selected levels.

IV - DECAY OF ENERGY SELECTED LEVELS OF 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$

A - Radiative and nonradiative rates in 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$

Measurements have been reported in Part I by Dujardin et al[3] of the ϕ_F and τ values of the 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ ion formed at 11 different photon excitation energies between 12.35 eV and 14.17 eV. Table 1 gives the relevant data and the derived radiative (k_r) and nonradiative (k_{nr}) decay rates. The TPEFCO measurements show that $\phi_F \sim 1$ at 12.35 eV, 12.53 eV and 13.00 eV, and presumably at intermediate excitation energies, in agreement with the PEFCO results of Maier and Thommen[5] at four excitation energies in the range 12.35 - 12.79 eV.

We find that the average value of the radiative rate is $k_r = (17 \pm 1) \times 10^6\ s^{-1}$ for ions formed over the excitation range 12.35 - 13.20 eV. This agrees perfectly with the $(17 \pm 1) \times 10^6\ s^{-1}$ k_r value determined by Maier and Thommen between 12.35 eV and 12.79 eV. Our results above the $\tilde{C}$ state onset, i.e. at $E_{exc} > 13.20$ eV, indicate that in this excitation region k_r decreases significantly. We note at this point that for $E_{exc} > 13.21$ eV, the time resolution in the experiments of Maier and Thommen prevented them from measuring τ. They therefore estimated k_{nr} for $E_{exc} > 13.21$ eV on the assumption that k_r was the same in this region as for the ions formed at $E_{exc} < 13.21$ eV. Our results show that this assumption is invalid.

Figure 2 shows our k_{nr} values as a function of the excitation energy. We observe experimentally an increase dependence of k_{nr}. The data shown correspond to energies at and above the $\tilde{C}\ 0^0$ level at 13.20 eV. It is possible that the dependence continues to be exponential below 13.2 eV, but the k_{nr} rates are there less than $10^6\ s^{-1}$ and cannot be determined accurately by methods which depend on quantum yield measurements. Neither can we determine whether there is a discontinuity in the k_{nr} dependence as we go from the $\tilde{C}$ to the $\tilde{B}$ region.

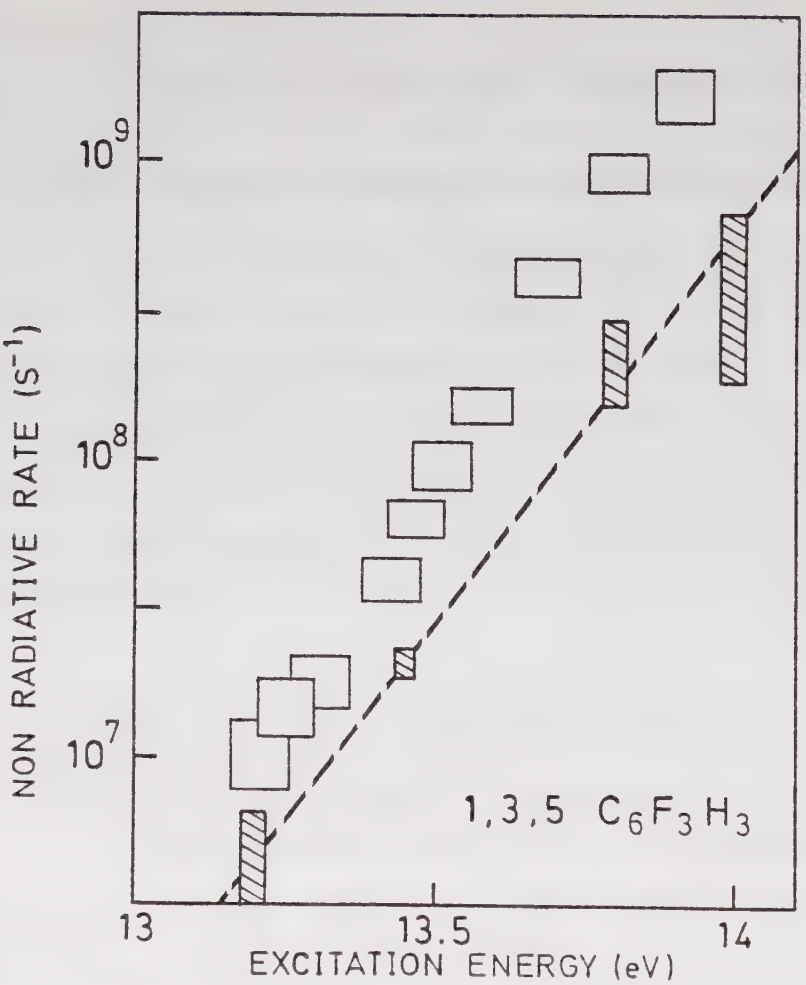


Fig. 2 : Excitation energy dependence of the nonradiative relaxation rate k_{nr} in the $\tilde{C}^2A_2'$ state region of 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$. Hatched rectangles are TPEFCO values from Table 1. Clear rectangles are values reported by Maier and Thommen[5].

Table 1 : Fluorescence quantum yields ϕ_F, lifetimes τ , radiative k_r and nonradiative k_{nr} rates at selected energies of the 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ cation.

Photon Energy (eV)	ϕ_F	τ (ns)	$k_r = \frac{\phi_F}{\tau_F}$ ($10^6 \times s^{-1}$)	$k_{nr} = \frac{1 - \phi_F}{\tau_F}$ ($10^6 \times s^{-1}$)
12.35	0.99 ± 0.10	54.9 ± 2.2	18 ± 2	-
12.53	0.94 ± 0.10	54.0 ± 1.5	17 ± 2	-
12.67	- *a)*	60.5 ± 3	(16.5 ± 1.0) *b)*	-
12.92	- *a)*	55.2 ± 3	(18 ± 1.0) *b)*	-
13.00	0.94 ± 0.10	60.2 ± 3	16 ± 2	-
13.20	0.79 ± 0.08	46.7 ± 1.8	17 ± 2	5 ± 1.5
13.46	0.27 ± 0.05	36.5 ± 0.7	7 ± 1	20 ± 2
13.67	- *a)*	15.6 ± 0.5	-	-
13.80	0.041 ± 0.008	5.3^{+1}_{-2}	8^{+7}_{-3}	180^{+100}_{-30}
14.00	0.015 ± 0.003	4.4^{+1}_{-3}	3^{+10}_{-1}	220^{+480}_{-40}
14.17	No coincidences			

a) not measured

b) based on assumption that $\phi_F = 1$

In Figure 2 we have also plotted k_{nr} from the data published by Maier and Thommen[5]. The disagreement between the two sets of data is undoubtedly due to the fact that Maier and Thommen calculated k_{nr} from equation 1 using a fixed value of $k_r = 17 \times 10^6\ s^{-1}$ which is not substantiated by our results.

B - The nature of "$\tilde{C}$ state" emission

In interpreting their PIFCO results on 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$, Dujardin et al[4] proposed that emission in coincidence with the $\tilde{C}$ state can be interpreted in one of two ways : (i) radiative transition from the $\tilde{C}$ state to high vibrational levels of the $\tilde{X}$ state ; this emission could occur in the same 400-600 nm region as that of the normal Franck-Condon $\tilde{B}$-$\tilde{X}$ emission. (ii) a radiative or nonradiative $\tilde{C} \rightarrow \tilde{B}$ transition ; the emission in coincidence with the $\tilde{C}$ state would then be an emission involving $\tilde{B}$ states resulting from the $\tilde{C} \rightarrow \tilde{B}$ transition. We remark that direct $\tilde{C} \rightarrow \tilde{X}$ transition is symmetry forbidden for 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ so that the second interpretation is more reasonable.

Previous work has also shown[8] that emission in coincidence with the $\tilde{C}$ state occurs not only for 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ but also for $C_6F_6^+$ and several other polyfluorobenzene ions. Following an earlier discussion by Dujardin et al[4], Maier and Thommen[5] have argued in favour of the proposition that the emission in coincidence with the $\tilde{C}$ state involves a very rapid $\tilde{C} \rightarrow \tilde{B}$ irreversible nonradiative transition, and amounts to a $\tilde{B} \rightarrow \tilde{X}$ emission from high vibrational levels of the $\tilde{B}$ state to high vibrational levels of the $\tilde{X}$ state.

Our new results throw further light on the process, common to several fluorobenzene cations, of emission in coincidence with the $\tilde{C}$ state. As extensively discussed above, the results of Table 1 for 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ show that the radiative rate k_r is approximately constant for all the vibrational levels of the $\tilde{B}$ state and decreases for energies beyond the origin of $\tilde{C}$ state excitation. This indicates that the deduced k_r values in the $\tilde{C}$ state region

are not the radiative rates of pure high vibrational levels of the $\tilde{B}$ state. (The same situation probably holds for $C_6F_6^+$ but the relevant experiment evidence is less extensive since only the 0^0 level could be measured for this ion in the $\tilde{C}$ state ; see later).

The cations produced in the $\tilde{C}$ state therefore cannot transfer totally and irreversibly their internal energy into the high vibrational levels of the $\tilde{B}$ state before emission occurs. In other words, the lessened k_r rate for $\tilde{C}$ state levels show that the (ion) molecular states are mixed, having both $\tilde{C}$ and $\tilde{B}$ parentage. The situation is similar to that found in small molecules exhibiting the "lifetime lengthening" Douglas effect[9], except that here, in contrast to the reported small molecule cases, the nonradiative rate is high for the mixed states ; furthermore, here it is the "acceptor" ($\tilde{B}$) state whose radiative lifetime is lengthened.

To sum up, the spectral range of the emission in coincidence with the $\tilde{C}$ state and the radiative and nonradiative rates associated with this emission decay indicate that high vibrational levels of the $\tilde{B}$ state are involved along with the $\tilde{C}$ state. The reduced apparent radiative rate k_r implies that the molecular state, resulting from excitation at the $\tilde{C}$ state energy, is compounded of zero-order, emitting, $\tilde{B}$ vibronic states plus some other non (or weaker) emitting states. It is not possible from this work to know whether the non (or weaker) emitting states are the $\tilde{C}$ state alone, or includes high vibrational levels of the $\tilde{X}$ state or even some (unknown) quartet states.

This situation illustrates the complication which occurs when more than two electronic states are involved in the nonradiative process and the resulting simplicity in studying the nonradiative transitions from the first excited doublet electronic state of odd electron molecular ions. As shown by Leach et al[2], this corresponds to a relatively simple case of nonradiative transitions, since the lowest quartet state is often inaccessible from the first excited doublet state ; coupling to high vibrational levels of the ground state is then the only nonradiative relaxation pathway in the absence of collisions or of competitive dissociation processes.

Table 2 : Fluorescence quantum yields ϕ_F, lifetimes τ and radiative (k_r) and nonradiative (k_{nr}) rates of selected vibronic levels of $C_6F_6^+$. The band assignments are discussed in Part I[3]. The maximum selection band pass is 45 meV (360 cm^{-1}).

Photon Energy (eV)	ϕ_F	τ (ns)	$k_r = \frac{\phi_F}{\tau_F}$ (10^6 s^{-1})	$k_{nr} = \frac{(1-\phi_F)}{\tau_F}$ (10^6 s^{-1})	E_v (cm^{-1})	Band assignment
12.59	1.07 ± 0.10	49 ± 2	20.4 ± 3.0	0 to 0.6	0	$\tilde{B}\ 0^0$
12.65	0.81 ± 0.12	41 ± 4	19.8 ± 5.3	$4.6\ ^{+\ 3.7}_{-\ 3.1}$	500	2^1
12.77	0.97 ± 0.10	46 ± 4	21.1 ± 4.3	$0.6\ ^{+\ 2.4}_{-\ 0.5}$	1500	1^1
12.84	0.75 ± 0.15	42 ± 4	17.9 ± 5.7	$6.0\ ^{+\ 4.6}_{-\ 3.8}$	2000	$1^1 2^1$
12.92	0.81 ± 0.12	41 ± 4	19.8 ± 5.3	$4.6\ ^{+\ 3.7}_{-\ 3.1}$	2650	valley;($1^1 2^2$?)
12.98	0.81 ± 0.12	41 ± 4	19.8 ± 5.3	$4.6\ ^{+\ 3.7}_{-\ 3.1}$	3150	1^2
13.04	0.54 ± 0.08	43 ± 4	12.6 ± 3.2	$10.7\ ^{+\ 3.1}_{-\ 2.6}$	3650	$1^2 2^1$
13.22	0.45 ± 0.07	29 ± 2	15.5 ± 3.7	$19.0\ ^{+\ 4.0}_{-\ 3.5}$	5100	$1^3 2^1$
13.40	0.25 ± 0.04	17 ± 2	14.7 ± 4.6	$44.1\ ^{+\ 8.5}_{-\ 6.8}$	6550	$1^4 2^1$
13.68	0.07 ± 0.01	8 ± 1	8.8 ± 2.7	$116\ ^{+\ 18}_{-\ 14}$	8800	$1^5 2^2$?
13.88	0.008 ± 0.001	1.7 ± 1	4.7 ± 2.0	$584\ ^{+\ 835}_{-\ 216}$	10400	$\tilde{C}\ 0^0$

V - DECAY OF VIBRONIC LEVELS OF $C_6F_6^+$

A - Analysis of experimental results on the $\tilde{B}$ state

Table 2 gives the photon excitation energy (column 1), fluorescence quantum yield (column 2) and lifetime (column 3), derived radiative k_{nr} (column 4) and nonradiative k_{nr} (column 5) decay rates, vibrational energies E_v (column 6) and band assignments (column 7) in the $\tilde{B}$ (and $\tilde{C}$) electronic states of $C_6F_6^+$. The TPEFCO experimental parameters and ϕ_F and τ data are carried over from Part I[3].

We note the approximate constant value of the radiative decay constant $k_r = (18 \pm 3) \times 10^6\ s^{-1}$ for the 9 levels up to and including 13.40 eV. It then drops off at 13.68 eV, in the vicinity of the $\tilde{C}$ state, and decreases to about $5 \times 10^6\ s^{-1}$ at 13.88 eV at the $\tilde{C}$ state origin.

Emission in coincidence with the $\tilde{C}$ state of $C_6F_6^+$ can be interpreted in exactly similar fashion as for the case of 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ so that we will not reproduce that discussion again but refer the reader to section III.B. We carry over the argument to conclude that smaller radiative decay rate k_r for the $\tilde{C}$ state in $C_6F_6^+$ as compared with the $\tilde{B}$ state (Table 2) is an indication that the emitting (ion) molecular eigenstates at $\tilde{C}$ state energies are mixed states, having both $\tilde{C}$ and $\tilde{B}$ parentage.

Maier and Thommen[5], in PEFCO experiments, observed a value $k_r = (19 \pm 2) \times 10^6\ s^{-1}$ for four ion energies between 12.56 eV and 13.12 eV. Our results show that the assumption made by Maier and Thommen that k_r is the same in the $\tilde{B}$ and $\tilde{C}$ regions is not true and so invalidates their k_{nr} evaluations in and above the $\tilde{C}$ state energy region. In comparing our k_{nr} results with those of Maier and Thommen we will limit ourselves in this section to levels below the $\tilde{C}(0^0)$ state.

The k_{nr} values indicate that for large vibrational energy E_v in the $\tilde{B}$ state, there is a quasi-exponential increase with E_v. This

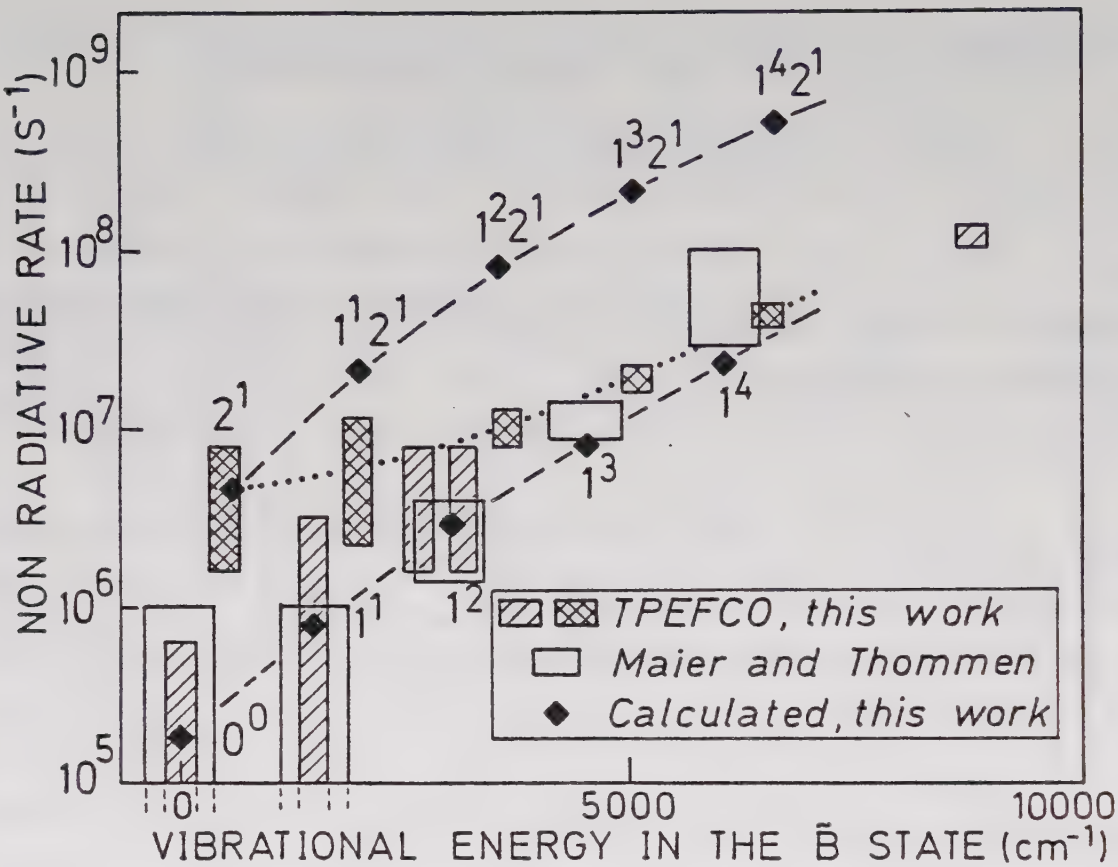


Fig. 3 : Comparison of experimental and calculated nonradiative relaxation rate k_{nr} of selected levels in the $\tilde{B}^2A_{2u}$ state of $C_6F_6^+$. TPEFCO values are those of Table 2 ; Data on levels involving mode 2 excitation are given by crossed hatched rectangles. Relative calculated values are listed in Table 3. Experimental values of Maier and Thommen are taken from Ref. 5. Rectangles indicate the uncertainty limits of experimental measurements.

is clearly seen in Fig. 3. However, for small values of E_v, the dependence of k_{nr} on E_v is no longer monotonic. This change of behaviour at low E_v was not observed by Maier and Thommen because their lower resolution prevented them from determining $k_{nr}(E_v)$ values for all the vibrational levels given in Table 2 and plotted in Fig. 3.

Table 3 gives the $k_{nr}(v')$ values of the $\tilde{B}$ state of $C_6F_6^+$, normalized to the $k_{nr}(\nu_2)$ value. As discussed in Part I, only two vibrational modes are excited in the $\tilde{B}$ state[3]. These are the two totally symmetric vibrational modes of $C_6F_6^+$, the ν_2 mode (ring vibration, frequency 525 cm^{-1}) and the ν_1 mode (C-F stretching motion, frequency 1515 cm^{-1}). Vibrational modes excited in the initial state ($\tilde{B}$) are called optical modes[10]. We see from Table 3 that the k_{nr} rate depends not only on the vibrational energy of the initial state, but also on the particular optical modes excited. We observe an enhancement of the k_{nr} rate whenever the ν_2 mode is excited in the low lying vibrational levels. This is an important result and its implications will be discussed.

B - Relative nonradiative rates of the $\tilde{B}$ state vibrational levels of $C_6F_6^+$: Model calculations and comparison with experimental results

The starting point of model calculations of the relative $k_{nr}(v')$ values is equation (2). The key is in the assumptions of the validity of the Born-Oppenheimer approximation and that the overall interaction energies $v_{s\ell}$ can be factorized into single products of electronic and vibrational factors. The electronic factor, whose calculation would be complicated, is considered to be constant for different vibrational levels of the $\tilde{B}$ state (Condon approximation following from the B.O. approximation). [We note that the radiative rate k_r is constant for the different vibrational levels of the $\tilde{B}$ state of $C_6F_6^+$ (Table 2), so that the electronic factor in the radiative decay must be constant. It is therefore a reasonable assumption that the electronic factor in the nonradiative decay is also constant for $\tilde{B}$ state vibronic levels.] The electronic factor can therefore be factorized out in the relative

rate calculations. The latter then reduces to a calculation of the appropriate Franck-Condon factors taking into account the energy conservation condition represented by the δ-function in equation (2).

A general discussion of the electronic-vibrational factorization approximation is given in Refs *1a, 1b*. In particular this approximation requires that the Born-Oppenheimer separation of the electronic and nuclear motions be valid. This is reasonably the case in defining the initial vibronic $\tilde{B}(v')$ states since only totally symmetric modes are excited in the $\tilde{B}$ state. However, the orbitally degenerate ground state of $C_6F_6^+$ is affected by dynamic Jahn-Teller distortion via four nontotally symmetric degenerate e_{2g} modes[11,12], so that the B.O. separation may no longer be valid for the final $\tilde{X}(v")$ states. Nevertheless, we consider, and assume in the following, that it is reasonable to calculate the k_{nr} rates within the B.O. approximation, in view of the fact that selection rules restrict acceptor levels to be totally symmetric.

Promoting modes and accepting modes : In order to carry out the model calculations we require to know which are the promoting and accepting modes (as defined by Lin[13]). For this, we shall make use of group theoretical selection rules.

A promoting mode K is considered to be any vibrational mode which induces extensive nonadiabatic coupling between initial S and final L electronic states via the electronic matrix element $\langle\psi_S|\frac{\partial}{\partial Q_K}|\psi_L\rangle$[1a] occuring in $v_{s\ell}$, where Q_K is the nuclear normal coordinate associated with mode K. From the form of this matrix element, the selection rules given by Nitzan and Jortner[14] imply that the direct symmetry products $\Gamma_S \otimes \Gamma_L \otimes \Gamma_K$ and $\Gamma_i \otimes \Gamma_j \otimes \Gamma_K$ must contain the totally symmetric representation of the $C_6F_6^+$ D_{6h} point group, where Γ_i and Γ_j are the vibrational symmetries of the initial and final states.

Since $\Gamma_S = A_{2u}$, $\Gamma_L = E_{1g}$, it follows that $\Gamma_K = e_{1u}$. Three vibrational modes of C_6F_6 have e_{1u} symmetry[11]. From a complete calculation[15], it has been shown that the promoting mode acts to reduce the effective energy gap E_0, the reduction

being equal to the energy ω_K of the promoting mode. The energy gap law previously mentioned indicates that the greater is the reduction of the effective energy gap (i.e. the higher is $E_0 + \omega_K$), the higher is the nonradiative rate. From this, we deduce that the most effective promoting mode should be the e_{1u} vibrational mode with the highest frequency. In the following we shall assume that only this promoting mode is effective (mode ν_{20} in Ref. *11*) ; its frequency ν_K is taken to be equal to the vibrational frequency of this mode in neutral C_6F_6, (ν_{20} = 1530 cm^{-1}), since its value for the $C_6F_6^+$ cation is unknown.

The propensity rule derived by Freed and Jortner[15] indicates that the transition probability is highest when one quantum of the promoting mode is found in the final vibronic state. Since $\Gamma_i = a_{1g}$ it results from the vibrational selection rule that in addition to the promoting mode, the final vibrational state contains only ν_1 and ν_2 totally symmetric modes as acceptor modes (for simplicity we exclude totally symmetric combinations involving nontotally symmetric modes and which could give rise to weaker higher order couplings).

The nonintegral occupation number (NION) method : We are now in a position to embark upon a specific method for performing the actual calculations of relative $k_{nr}(v')$ rates. The method we have chosen was developed by Kuhn et al[16] (see also Prais et al[17]) and is called the nonintegral occupation number (NION) method. It enables us to overcome the delicate problem of ensuring that energy is conserved in the radiationless transition i.e. dealing adequately with the δ-function in equation (2). The NION method has been shown to be consistent with other methods used for relative k_{nr} rate calculations, such as the "saddle point approximation"[16] but is of simpler application.

It is well known that the evaluation of rate expressions can be achieved by the use of generating functions[15]. The δ-function in equation (2) can be represented by a Fourier integral. Many authors evaluate this integral by the saddle point approximation which requires analytical evaluation of infinite sums. This can be avoided by the NION version of the

generating function method which handles generalized density of states functions without having to factor them into products of matrix elements and the vibronic density of states. Furthermore, conservation of energy and evaluation of a sum in vibrational quantum numbers in the final state are facilitated by introduction of a nonintegral vibrational quantum number γ. The NION method is presented in detail in reference *16* where it is shown how one can obtain closed form expressions for the Franck-Condon factors involving γ.

To calculate the relative $k_{nr}(v')$ values, we have to determine the vibrational dependence of $k_{s\to\ell}$ from equation (2). From our previous analysis it results that the best accepting modes are the two optical modes ν_1 and ν_2 of $C_6F_6^+$. For an initial vibronic $\tilde{B}(v')$ state including m_1 and m_2 quanta of modes ν_1 and ν_2 the relative nonradiative rate is given by a sum of products of Franck-Condon factors :

$$k_{nr}(m_1, m_2) \propto \sum_{n_1} |\langle m_1|n_1\rangle|^2 \, |\langle m_2|\gamma\rangle|^2 \qquad (4)$$

The sum is over all the integer values of n_1 from 0 to $(E_0 + m_1\omega_1' + m_2\omega_2' - \omega_K)/\omega_1''$

The nonintegral quantum number γ is defined by :

$$\gamma = \Delta E(n_1)/\omega_2'' \qquad (5)$$

where

$$\Delta E(n_1) = E_0 + m_1\omega_1' + m_2\omega_2' - \omega_K - n_1\omega_1'' \qquad (6)$$

is the vibrational energy to be redistributed into mode 2 in the final state. Relation (4) was derived for the case of <u>two</u> optical modes by extension[18] of equation 2.8 of reference *16* in which the NION method of calculation of nonradiative rates is expounded.

Table 3 : Experimental and calculated relative non-radiative rates $k_{nr}(v')$ of selected $\tilde{B}$ state vibronic levels of $C_6F_6^+$. Experimental data on $k_{nr}(v')$ used to determine relative values are taken from Table 2. The calculated $k_{nr}(v')$ values are normalized to the $k_{nr}(\nu_2)$ experimental value.

Optically excited level	Relative $k_{nr}(v')$	
	Experimental	Calculated [a]
$0 = 0^0$	< 0.13	0.03
$\nu_2 = 2^1$	1	1
$\nu_1 = 1^1$	0.13	0.17
$\nu_1 + \nu_2 = 1^1 2^1$	1.3	5
$2\nu_1 = 1^2$	1	0.67
$2\nu_1 + \nu_2 = 1^2 2^1$	2.3	16.7
$3\nu_1 = 1^3$	-	1.7
$3\nu_1 + \nu_2 = 1^3 2^1$	4.1	45
$4\nu_1 = 1^4$	-	5
$4\nu_1 + \nu_2 = 1^4 2^1$	9.6	105

a) NION Calculation parameter values (see text)

Electronic Energy Gap : $E_0 = 21495\ cm^{-1}$

Acceptor mode : $\omega_1' = \omega_1'' = 1515\ cm^{-1}$

Best acceptor mode : $\omega_2' = 525\ cm^{-1}$; $\omega_2'' = 564\ cm^{-1}$ (11)

Promotor mode : $\omega_K = 1530\ cm^{-1}$

Reduced displacements : $X_1 = 0.0027$; $X_2 = 0.284$

A complete calculation would require inclusion of Franck-Condon factors involving all modes in the molecular ion. However, we neglected all modes apart from the two totally symmetric modes on the basis of the following argument. In general, in going from the initial S state to the final L states, vibrational modes can be distorted, i.e. change in frequency and/or be displaced i.e. change in equilibrium position. If the $C_6F_6^+$ molecule retains its D_{6h} symmetry group in relaxing from the S electronic state to the final L state, as appears to be the case from optical spectroscopy results[11], symmetry conditions restrict the possibility of displaced modes to the two totally symmetric modes. Furthermore, apart from the special case of the e_{2g} Jahn-Teller modes in the ground state of $C_6F_6^+$, mode frequency changes appear to be relatively minor. We therefore considered all modes other than the totally symmetric modes 1 and 2 to be effectively constrained to being undistorted as well as undisplaced. In this case they would have the same quantum number in both S and L and so we factorize them out of our relative k_{nr} expression.

Application to $C_6F_6^+$: In relation (4) one designates mode number 2 as the best accepting mode[16]. In the well studied case of neutral C_6H_6, the $\nu_1 = 3073\ cm^{-1}$ C-H mode is a far better acceptor than the other a_{1g} vibration $\nu_2 = 992\ cm^{-1}$ which is a C-C mode[16]. In the case of $C_6F_6^+$, the difference between the accepting character of the corresponding ν_1 and ν_2 accepting modes is much less marked although the frequency ratio ν_2/ν_1 is about the same for the two species. From the experimental results of Table 3, it appears however that in $C_6F_6^+$ the ν_2 mode is a better acceptor than ν_1. However, we obtained exactly the same relative k_{nr} values, albeit diminished by a factor of 10, when mode numbered 2 in relation (4) is switched from the C-C mode to the C-F mode. This result is interesting and requires further study.

The calculated values presented in Table 3 were obtained from relation (4) by calculating Franck-Condon factors for displaced and distorted harmonic oscillators. The harmonic F.C. calculation method of Katriel[19] was easily generalized to the nonintegral quan-

tum number case. The molecular parameters used are shown in Table 3. The energy gap E_0 and vibrational frequencies of the $\tilde{B}$ state are taken from the data presented in Part I [3]. Since the ω_1'' value is uncertain we took $\omega_1'' = \omega_1'$. The reduced displacements X_i (i = 1,2) $= \frac{M_i \omega_i'}{2\hbar} (Q_i' - Q_i'')^2$ of the normal coordinate Q_i, were determined[18] from the photoelectron spectrum of Duke et al[20] using the Franck-Condon analysis method of Heilbronner et al[21]. We remark that mode 1 corresponds to a displaced oscillator, whereas the mode 2 oscillator is both displaced and distorted.

The calculated relative nonradiative rates in Table 3 (see also Fig. 3) show a mode selective dependence of $k_{nr}(v')$. Though for each vibrational progression ($n\nu_1$ and $\nu_2 + n\nu_1$, n = 0, 1,2,3,4) the k_{nr} rate increases with energy, this mode selective behaviour is markedly different from the "second law of ENRT" monotonic behaviour previously mentioned. Fig. 3 shows that the relative calculated values agree qualitatively with the experimental ones. In particular the non-monotonic variation of k_{nr} for the low vibrational $\tilde{B}(v')$ states is obvious for both experimental and calculated values. At higher energies, both experimental and calculated values of $k_{nr}(\nu_2 + n\nu_1)$ (n = 2,3,4) increase at approximate exponential rates with vibrational energy.

As was noted by several authors[16,17], nonradiative rate calculations are very dependent on the molecular parameters. It was demonstrated[16] that they depend especially on the vibrational energies in initial and final states and on vibrational anharmonicities when the electronic energy gap is large. It follows that further calculations will require a better knowledge of the vibrational energies of the ν_1 (C-F) mode and of the anharmonicity parameters of the ν_1 and ν_2 modes which are unknown for the moment. However, it can be stated that the good qualitative agreement which we find between calculated and experimental $k_{nr}(v')$ rates supports our assumption that $\omega_1' \sim \omega_1''$, since if we calculate k_{nr} with mode 1 corresponding to a distorted oscillator, the C-F mode becomes a better acceptor than the C-C mode, contrary to our experimental findings.

Before ending this section we wish to briefly discuss, and discard as nonoperative in our case, another possible source of non-monotonic behaviour of k_{nr} rates as a function of v'. This relates to the case where a promoting mode is excited via sequences that overlap with the band b corresponding to excitation of one quantum of the optical mode. A theoretical treatment by Nitzan and Jortner[14] has shown that the $k_{nr}(b)$ rate could then be enhanced by a factor of 3. This cannot be the origin of the marked increase of the $k_{nr}(\nu_2)$ rate in our case, because the frequencies of the three (possible promoting) e_{1u} modes in C_6F_6, and their expected changes in going to the $\tilde{B}$ state of $C_6F_6^+$, are unlikely to create a sequence band in the $\tilde{B}\nu_2$ region under our experimental conditions. We note also that the experimental "enhancement factor" is rather greater than 3 (see Table 3).

Vibrational redistribution (VNRT) : A further assumption implicit in our calculations carried out on a harmonic oscillator basis, is that of no vibrational redistribution in the optically excited state $|s\rangle$. VNRT processes could be of some importance when their rate is comparable or greater than the ENRT or radiative transition rates. The VNRT rate may be enhanced in the case of "large molecules" because of their high vibrational level densities. Rettschnik[1d] and Tramer and Voltz[1c] have reviewed the few results of VNRT in excited electronic states of large neutral molecules. Among relevant results we mention the conclusion based on the spectral observations of Knight et al[22] that VNRT is not important for vibrational energies less than 2300 cm^{-1} in the $^1B_{2u}$ excited state of benzene. More recently Covaleskie et al[23] have inferred that in the case of the S_1 state of para-difluorobenzene no significant VNRT occurs below 1600 cm^{-1} of vibrational energy but above 2400 cm^{-1} a high VNRT rate is effective, estimated to be of the order of 10^{11} s^{-1}. Halberstadt and Tramer[24] also demonstrated in this latter case that at 2190 cm^{-1} of vibrational energy the VNRT rate is more than 3×10^9 s^{-1}. All these studies are based on the time dependent development of background emission from the excited species.

In the present work, the observation of mode selective behaviour of the k_{nr} rates for the first four levels of the $C_6F_6^+$ $\tilde{B}$ state ($E_v \lesssim 2000\ cm^{-1}$) is evidence that VNRT is not effective, or at least very incomplete, in this energy region. We can consider the calculated points in Fig. 3 as representing the k_{nr} rates that would be obtained if the excited vibronic level retained complete memory of its initial state during the relaxation process (see broken lines in Fig. 3). Inspection of Fig. 3 shows that as the combination levels 1^n2^1 contain increasing amounts of mode 1 as n increases, the experimental $k_{nr}(1^n2^1)$ rates (dotted line) get further and further apart from the corresponding theoretical line and gradually approach the line corresponding to the calculated values of $k_{nr}(1^n)$. This shows that there is an increasing loss of initial mode composition memory of the vibrational eigenstates as n increases in the 1^n2^1 progression, which must reflect the increasing importance of anharmonic (and Coriolis) coupling and that mode 1 type relaxation dominates more and more as E_v increases. The k_{nr} behaviour we observe as a function of E_v illustrates the lack of effective vibrational redistribution at E_v values less than $\sim$ 2000 cm^{-1} and its gradual setting in at higher internal energies.

VI - COMPETITION BETWEEN AUTOIONIZATION AND IONIC CORE REORGANIZATION PROCESSES IN C_6F_6 RYDBERG STATES CONVERGING TO THE ION $\tilde{C}$ STATE

We have seen in Section III.B for 1,3,5-$C_6F_3H_3^+$ and IV.A for $C_6F_6^+$ that on excitation in the $\tilde{C}$ state energy region, the molecular states formed, even if their initial $\tilde{C}$ state content is overwhelming, rapidly evolve to having a very considerable $\tilde{B}$ state component. This evolution occurs at a rate which has to be large as compared to the radiative rate ($\simeq 10^7$ s^{-1}) and nonradiative rate ($\simeq 10^9$ s^{-1}) observed at these excitation energies.

This phenomenon has an interesting possible consequence concerning relaxation processes of Rydberg states of C_6F_6 converging to the $\tilde{C}$ state. In part I[3] we showed that such Rydberg states exist and that they undergo threshold autoionization to the $\tilde{B}$ state of the ion. The ionic core of these C_6F_6 Rydberg states can be considered as having the same vibronic levels as those of the ion $\tilde{C}$ state. We thus envisage the possibility that threshold autoionization is slow enough so that the ionic core initially in a $\tilde{C}$ type vibronic state undergoes a nonradiative transition to the $\tilde{B}$ state core, before autoionization is effective, analoguous to the dilution of the ion $\tilde{C}$ state into the $\tilde{B}$ state in the time dependent evolution of the (ion) molecular states considered above. Such a process would then explain why there is considerable threshold autoionization to the $\tilde{B}$ state of the $\tilde{C}$ converging Rydberg levels (see Part I section IV.A)[3]. It further implies that the $\tilde{C}$, $\tilde{B}$ mixing rate of the initially populated $\tilde{C}$ state of $C_6F_6^+$ is faster than or comparable to the threshold autoionization rate of the Rydberg levels. For the moment, however, there is no direct evidence concerning possible competition between threshold autoionization and ionic core nonradiative relaxation processes.

REFERENCES

1) For reviews of recent experimental and theoretical work, see :

a) K.F. Freed, Top. Appl. Phys. 15, 23 (1976)

b) P. Avouris, W.M. Gelbart and M.A. El-Sayed, Chem. Revs. 77, 793 (1977)

c) A. Tramer and R. Voltz, in Excited States (E.C. Lim, ed.), Acad. Press, London Vol. 4, p. 281 (1979)

d) Radiationless Transitions, ed. S.H. Lin, Academic, N.Y. (1980)

e) R. Devonshire in "Photochemistry, Vol. II", Specialist Periodical Report, Royal Society of Chemistry, London (1981), p. 1.

2) S. Leach, G. Dujardin and G. Taieb, J. Chim. Phys. 77, 705 (1980).

3) G. Dujardin, S. Leach, O. Dutuit, T. Govers and P.M. Guyon, J. Chem. Phys. (submitted).

4) G. Dujardin, S. Leach and G. Taieb, Chem. Phys. 46, 407 (1980).

5) J.P. Maier and F. Thommen, Chem. Phys. 57, 319 (1981).

6) M-Th. Praet, M-J. Hubin-Franskin, J.P. Delwiche and R. Schoos, Organic Mass Spectrosc. 12, 297 (1977).

7) J.R. Majer, Adv. Fluorine Chem. 2, 55 (1961).

8) D.L.Ames, M. Bloch, H.Q. Porter and D.W. Turner, in Proceedings of the Sixth Conference on Molecular Spectroscopy, ed. A.R. West (Institute of Petroleum, Heyden, 1977), p. 399.

9) A.E. Douglas, J. Chem. Phys. 45, 1007 (1966).

10) D.F. Heller, K.F. Freed and W.M. Gelbart, J. Chem. Phys. 56, 2309 (1972).

11) C. Cossart-Magos, D. Cossart and S. Leach, Mol. Phys. 37, 793 (1979).

12) V.E. Bondybey and T.A. Miller, J. Chem. Phys. 70, 138 (1979).

13) S.H. Lin, J. Chem. Phys. 44, 3759 (1966).

14) A. Nitzan and J. Jortner, J. Chem. Phys. 55, 1355 (1971).

15) K.F. Freed and J. Jortner, J. Chem. Phys. 52, 6272 (1970).

16) I.H. Kühn, D.F. Heller and W.M. Gelbart, Chem. Phys. 22, 435 (1977).

17) M.G. Prais, D.F. Heller and K.F. Freed, Chem. Phys. 6, 331 (1974).

18) G. Dujardin, Thèse d'Etat, Université Paris-Sud, Orsay (1982).

19) J. Katriel, J. Phys. B, 3, 1315 (1970).

20) C.B. Duke, K.L. Yip and G.P. Ceasar, J. Chem. Phys. 66, 256 (1977).

21) E. Heilbronner, K.A. Muszkat and J. Schäublin, Helv. Chim. Acta 54, 58 (1971).

22) A.E.W. Knight, C.S. Parmenter and M.W. Schuyler, J. Am. Chem. Soc. 97, 1993 (1975).

23) R.A. Covaleskie, D.A. Dolson and C.S. Parmenter, J. Chem. Phys. 72, 5774 (1980).

24) N. Halberstadt and A. Tramer, J. Chem. Phys. 73, 6343 (1980).

VI. ETUDE DES TRANSITIONS ELECTRONIQUES NON RADIATIVES (TENR) DES CATIONS DIACETYLENES

Nous présentons dans cette partie les résultats de l'étude des cations diacétylènes obtenus par la méthode PIFCO. Ces résultats sont exposés très brièvement car la procédure expérimentale et le traitement des données expérimentales ont été détaillés précédemment pour le cas des cations fluorobenzènes.

VI.1. Transitions électroniques non radiatives des cations diacétylènes

Le cation diacétylène $H-C\equiv C-C\equiv C-H^+$ a un spectre d'émission dans la région 4600-6500 Å qui a été découvert par SCHULER [50] et attribué par CALLOMON [51] à la transition $\tilde{A}^2\Pi_u \rightarrow \tilde{X}^2\Pi_g$ de ce cation. Les trois états électroniques du cation formés par photoionisation avec la raie HeI (21,2 eV) sont indiqués sur le spectre photoélectronique de la figure 6.

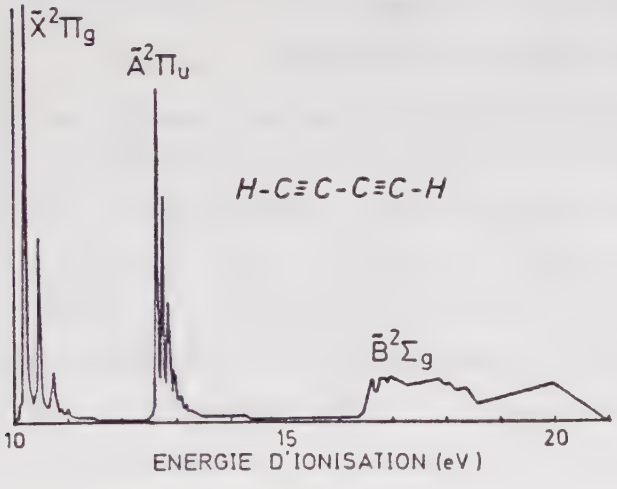


Figure III.6 : Spectre photoélectronique (HeI) de $H-(C\equiv C)_2-H$ communiqué par J. MAIER et corrigé d'après la méthode du chapitre II.

Ces trois états électroniques ont été attribués par BAKER et TURNER [52] de la façon suivante : $\tilde{X}^2\Pi_g$, $\tilde{A}^2\Pi_u$ et $\tilde{B}^2\Sigma_g$. Plus récemment ALLAN et al [53] ont utilisé un canon à électrons pulsé pour produire l'émission du cation diacétylène et ont mesuré la durée de vie de différents niveaux vibrationnels de l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$ de ce cation. A l'aide de la même méthode MAIER et al [54] ont mesuré la durée de vie des niveaux vibrationnels de l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$ du cation diacétylène dideutéré : $D\text{-}C{\equiv}C\text{-}C{\equiv}C\text{-}D^+$. DANNACHER et al [55] ont montré par la méthode des coïncidences photoion-photoélectron (PIPECO) que les cations diacétylènes dans les états $\tilde{X}$ et $\tilde{A}$ sont non dissociatifs et que dans l'état $\tilde{B}$ la dissociation est totale suivant le processus $C_4H_2^+(D_2^+) \rightarrow C_4H^+(D^+) + H(D)$. Dans cette expérience les différents rendements quantiques de fragmentation sont déterminés avec une incertitude d'environ 5%.

La voie de relaxation dissociative étant inacessible pour les cations diacétylènes dans l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$, le cation isolé initialement dans cet état $\tilde{A}^2\Pi_u$ peut évoluer soit par émission $\tilde{A} \rightarrow \tilde{X}$, soit par transition électronique non radiative intramoléculaire.

Pour déterminer l'importance relative de ces deux derniers processus nous avons donc mesuré par la méthode PIFCO (voir chapitre II) le rendement quantique de fluorescence ϕ_F et la durée de vie τ de l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$ du cation diacétylène et du cation diacétylène dideutéré.

Les figures 7 et 8 montrent pour chaque cation le spectre de masse obtenu par coïncidences photoélectron-photoion et le spectre de coïncidence photoion-photon de fluorescence obtenus avec une excitation HeI (21,2 eV).

Les spectres de masse confirment que la dissociation des états dissociatifs des cations diacétylènes formés avec une excitation HeI s'effectue principalement suivant le processus indiqué précédemment. On remarque également la présence de fragments $C_2H^+(D^+)$ et $C_3H^+(D^+)$, mais en quantités trop faibles pour avoir pu être détectés par DANNACHER et al [55].

Les spectres de coïncidence photoion-photon de fluorescence montrent une décroissance exponentielle de la fluorescence en coïncidence avec les cations $C_4H_2^+$ et $C_4D_2^+$.

Pour déterminer les valeurs du rendement quantique de fluorescence $\phi_F(\tilde{A})$ et de la durée de vie τ de l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$, on procède de la même manière que pour les cations fluorobenzènes (partie IV de ce chapitre). Les résul-

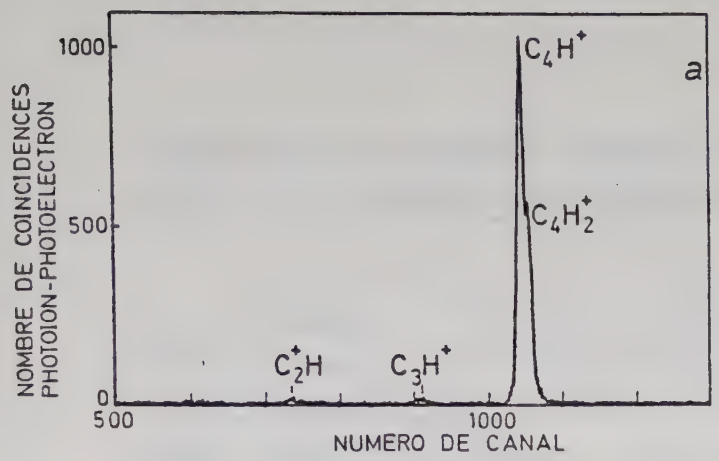
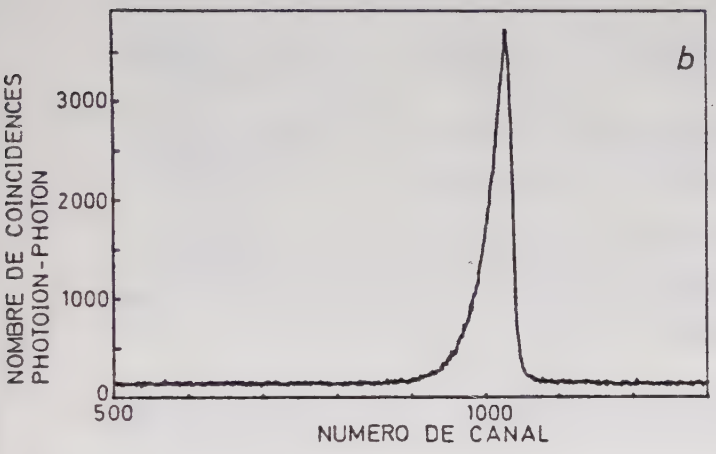


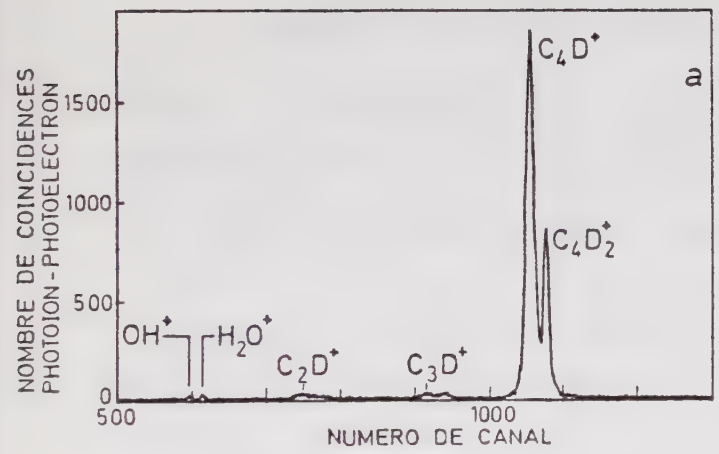
Figure III.7 : Photoionisation de $H-(C\equiv C)_2-H$ par lampe à HeI(21,2eV)

a) Spectre de temps de vol des photoions obtenu par coïncidences photoion-photoélectron (2,4 ns/canal)

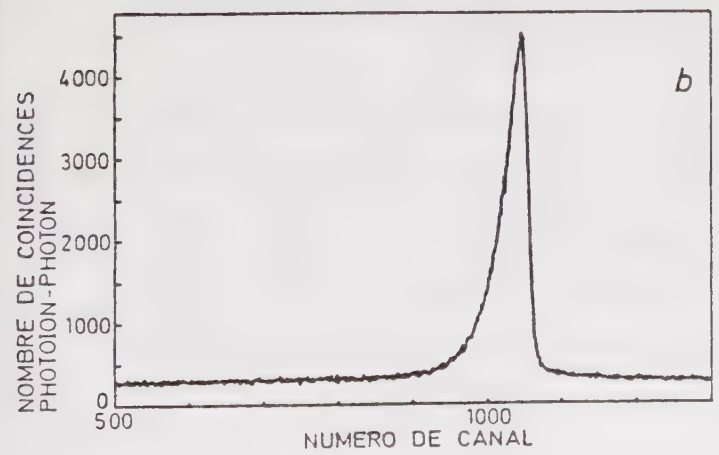


b) Courbe de décroissance de la fluorescence de $H-(C\equiv C)_2-H^+$ obtenue par coïncidences photoion-photon de fluorescence (2,4 ns/canal)

Figure III.8 : Photoionisation de $D-(C\equiv C)_2-D$ par lampe à HeI (21,2eV)



a) Spectre de temps de vol des photoions obtenu par coïncidences photoion-photoélectron (2,4 ns/canal). Les ions OH^+ et H_2O^+ sont dus à la photoionisation de molécules d'eau présentes dans l'enceinte de réaction



b) Courbe de décroissance de la fluorescence de $D-(C\equiv C)_2-D^+$ obtenue par coïncidences photoion - photon de fluorescence (2,4 ns/canal)

tats du tableau 6 montrent que les rendements quantiques de fluorescence sont inférieurs à l'unité et que la substitution isotopique (H→D) augmente légèrement les valeurs de ϕ_F et de τ .

Les valeurs de durée de vie du tableau 6 sont en accord avec celles obtenues par d'autres méthodes ; pour $C_4H_2^+$ les durées de vie de différents niveaux vibrationnels de l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$ sont entre 71 ns et 58 ns d'après ALLAN et al [53] et entre 72 ns et 56 ns d'après les résultats récents de MAIER et THOMMEN [56] obtenus par la méthode des coïncidences photo-électron-photon de fluorescence ; pour $C_4D_2^+$ les durées de vie des niveaux vibrationnels de l'état $A^2\Pi_u$ sont entre 78 ns et 69 ns d'après MAIER et THOMMEN [56]. Nous n'avons observé aucune composante de longue durée de vie (>> 80 ns) dans la décroissance de la fluorescence.

Les rendements quantiques de fluorescence obtenus par MAIER et THOMMEN [56] moyennés sur les différents niveaux vibrationnels de l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$ conduisent aux valeurs suivantes : $\bar{\phi}_F(\tilde{A}^2\Pi_u, C_4H_2^+) = 0{,}65$ et $\bar{\phi}_F(\tilde{A}^2\Pi_u, C_4D_2^+) = 0{,}74$. Ces résultats sont compatibles avec ceux du tableau 6.

VI.2. Discussion des résultats des cations diacétylènes

La décroissance monoexponentielle de la fluorescence et le rendement quantique de fluorescence inférieur à l'unité des cations diacétylènes correspondent aux caractéristiques expérimentales du cas statistique des transitions électroniques non radiatives (TENR). ALLAN et al [53] ont observé que, en plus de la composante de courte durée de vie (≃ 70 ns), la courbe de décroissance de la fluorescence de l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$ du cation diacétylène comporte une composante de longue durée de vie (300 ± 100 ns). Comme nous le verrons dans le chapitre suivant, l'observation d'une décroissance multiexponentielle et d'un rendement quantique inférieur à l'unité est la caractéristique du cas intermédiaire des TENR.

Dans l'expérience de ALLAN et al la composante longue peut être due à la fluorescence de fragments neutres produits en même temps que les cations diacétylènes et qui fluorescent à la même longueur d'onde. Cependant on ne peut pas exclure que la composante longue appartienne à la fluorescence de l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$ du cation diacétylène. En effet l'amplitude de la composante longue observée par ALLAN et al est environ 10^3 plus faible

Tableau III.6 : Rendement quantique de fluorescence ϕ_F et durée de vie τ des cations diacétylènes

Cation	$H-(C\equiv C)_2-H^+$	$D-(C\equiv C)_2-D^+$
Rapport de branchement $f_{\tilde{A}}$ de l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$ (a)	$(25\pm1)\times10^{-2}$	$(25\pm1)\times10^{-2}$
$f_{P.M.}$ (b)	$0,31 \pm 0,02$	$0,31 \pm 0,02$
$N_c(N_I A)^{-1}$	$0,047 \pm 0,004$	$0,050 \pm 0,004$
$\phi_F(\tilde{A})$	$0,61 \pm 0,11$	$0,65 \pm 0,12$
τ	72 ± 5	74 ± 5
$k_r=\phi_F/\tau_F$ (s^{-1})	$(8,5\pm2,1)\times10^6$	$(8,8\pm2,2)\times10^6$
$k_{nr}=(1-\phi_F)/\tau_F$ (s^{-1})	$(5,4\pm2)\times10^6$	$(4,7\pm2)\times10^6$

a) Calculé par la méthode du chapitre II d'après un spectre photoélectronique (He(I)) de C_4H_2 communiqué par J.P. MAIER. On considère ici que $f_{\tilde{A}}$ est identique pour les deux cations.

b) Calculé par la méthode du chapitre II d'après le spectre d'émission de C_4H_2 obtenu par ALLAN et al [53]. Le photomultiplicateur utilisé est le P.M. EMI 9635 QB. On considère également que le facteur f_{PM} est identique pour les deux cations.

que celle de la composante courte (≃ 70 ns). Ceci expliquerait pourquoi la composante longue n'est pas observée dans notre expérience où elle serait confondue avec le fond des fausses coïncidences (voir figures 7b et 8b).Quoi qu'il en soit la composante longue est si faible que la prise en compte de cette composante ne modifierait pas les valeurs des rendements quantiques de fluorescence que nous avons mesurées. Il résulte donc de la faiblesse de la composante longue que même si elle existe, la description des TENR des cations diacétylènes est plus proche du cas statistique que du cas intermédiaire.

Comme dans le cas des cations chloroacétylènes (voir chapitre suivant) le calcul du premier état quartet $a^4\Pi_u$ du cation diacétylène [56] prédit que pour une même géométrie le potentiel d'ionisation de l'état quartet est supérieur à celui de l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$. Il en résulte que les TENR sont dues, comme dans le cas des fluorobenzènes, au couplage vibronique intramoléculaire entre l'état $\tilde{A}^2\Pi_u$ et les niveaux vibrationnels de l'état fondamental $\tilde{X}^2\Pi_g$.

En utilisant la méthode de HAARHOFF (appendice n° 1) et l'approximation harmonique nous avons calculé la densité ρ des niveaux vibrationnels de l'état $\tilde{X}^2\Pi_g$ isoénergétiques avec l'état $\tilde{A}^2\Pi_u(v=o)$.
Les fréquences de vibration utilisées dans ce calcul sont celles de l'état fondamental du cation lorsqu'elles sont connues [51] et celles de l'état fondamental de la molécule neutre correspondante [57]. On trouve $\rho = 5x10^6/cm^{-1}$ et $\rho = 2x10^7/cm^{-1}$ respectivement pour $C_4H_2^+$ et pour $C_4D_2^+$. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celles des cations fluorobenzènes ($\rho \simeq 10^{16}/cm^{-1}$) mais elles sont voisines de l'ordre de grandeur que nous avons calculé (dans la partie III.2.2) pour le cas où les niveaux vibrationnels forment un quasi-continuum ($\rho > 2x10^8/cm^{-1}$) (en supposant une durée de vie des niveaux vibrationnels de l'ordre de 10^{-3}s). Ces densités sont également plus grandes que celles que nous rencontrerons dans le cas intermédiaire des cations chloroacétylènes ($\rho \simeq 10^4/cm^{-1}$). Ceci confirme que les TENR des cations diacétylènes peuvent être considérées comme décrites par le cas statistique, mais ceci montre également que la densité ρ dans le cas des diacétylènes n'est pas très éloignée de celle du cas intermédiaire des chloroacétylènes. De telle sorte qu'une décroissance longue de la fluorescence des diacétylènes avec une amplitude relative de 10^{-3} serait compatible avec une description "intermédiaire" des

TENR et une densité ρ de l'ordre de $4 \times 10^6/cm^{-1}$ (cette densité a été calculée d'après les relations 3.7 et 3.9 de l'article du chapitre suivant).

L'effet isotopique observé sur la durée de vie et le rendement quantique de fluorescence est dû à la diminution de la vitesse non radiative k_{nr} lorsqu'on passe de $C_4H_2^+$ à $C_4D_2^+$ (voir tableau 6). On voit également sur le tableau 6 que la vitesse radiative k_r est approximativement constante. Comme le montre l'expression (14) de k_{nr} (partie IV.5.2 de ce chapitre) la diminution de k_{nr} provient de la partie vibrationnelle de k_{nr}. En effet les fréquences de vibration du composé deutéré sont plus faibles que celles du composé hydrogéné [51, 57]. Dans ce cas les facteurs Franck-Condon sont plus faibles pour le composé deutéré comme l'indique la relation (14) où le terme principal de la partie vibrationnelle de k_{nr} dépend de la fréquence ω_1 suivant la fonction $e^{-\gamma \frac{E_c}{\hbar\omega_1}}$.

VI.3. Conclusion

Dans le cas "statistique" des cations fluorobenzènes la densité ρ et le nombre N des niveaux vibrationnels de l'état fondamental couplés avec l'état initial sont respectivement $10^{16}/cm^{-1}$ et 10^{12}. Dans le cas "intermédiaire" des cations chloroacétylènes nous verrons dans le chapitre suivant que $\rho \simeq 10^4/cm^{-1}$ et $N \simeq 15$. Nous verrons également dans ce chapitre que lorsque ρ et N augmentent le cas "intermédiaire" se rapproche continûment du cas "statistique". Les cations diacétylènes illustrent cette situation car dans ce cas les TENR ont un fort caractère "statistique" et un faible caractère "intermédiaire" (particulièrement si la composante longue de la fluorescence observée par ALLAN et al correspond bien à la fluorescence du cation parent).

APPENDICE N° 1 : CALCUL DE LA DENSITE DE NIVEAUX VIBRATIONNELS PAR LA METHODE DE HAARHOFF

On considère une molécule polyatomique qui possède n modes de vibration représentés par n oscillateurs harmoniques de fréquences $\nu_1, \nu_2 \ldots\ldots \nu_n$.

HAARHOFF a montré [27] par le calcul de la transformée de Laplace de la densité ρ des niveaux vibrationnels que l'on peut calculer numériquement ρ par les premiers termes d'un développement en série de ρ.

$\rho(E)$ est la densité à l'énergie de vibration $E=\varepsilon+\varepsilon_z$

$$\varepsilon_z = \sum_{i=1}^{n} \frac{h\nu_i}{2} \quad , \quad x = \frac{\varepsilon_z}{E}$$

$$\rho(E) = \frac{E^{n-1}}{(n-1)!\ \Pi_i\ h\nu_i} \left[1 - \frac{\Gamma(n)\ \alpha_2\ x^2}{6n\ \Gamma\ (n-2)} + \frac{\Gamma(n)\ \gamma_4\ x^4}{n^2\ \Gamma\ (n-4)} \right.$$

$$\left. - \frac{\Gamma(n)\ \gamma_6\ x^6}{n^3\ \Gamma\ (n-6)} + \frac{\Gamma(n)\ \gamma_8\ x^8}{n^4\ \Gamma\ (n-8)} - \ldots\ldots \right]$$

$$\Gamma(n) = (n-1)\ !$$

$$\alpha_m = \frac{\overline{\nu^m}}{(\overline{\nu})^m} \quad , \quad \gamma_4 = (5\ \alpha_2^2 + \frac{2\alpha_4}{n}) / 360$$

$$\gamma_6 = (35\ \alpha_2^3 + \frac{42\ \alpha_2\ \alpha_4}{n} + \frac{16\ \alpha_6}{n^2})\ /\ 45360$$

$$\gamma_8 = (175\ \alpha_2^4 + \frac{420\ \alpha_2^2\ \alpha_4}{n} + \frac{320\ \alpha_2\ \alpha_6}{n^2} + \frac{84\ \alpha_4^2}{n^2} + \frac{144\ \alpha_8}{n^3})\ /\ 5443200$$

APPENDICE N° 2 : CALCUL DE LA CONSTANTE DE TRANSITION ELECTRONIQUE NON RADIATIVE (TENR) DES "GROSSES MOLECULES" PAR LA METHODE NION (non integral occupation number)

Nous avons vu dans la troisième partie de ce chapitre que l'expression générale de la constante $k_{s\to\ell}$ des TENR des grosses molécules est donnée par la relation (6) de la partie III.3.2 ;

$$k_{s\to\ell} = \frac{2\Pi}{\hbar} \beta_{s\ell}^2 \sum_n | \langle m|n\rangle |^2 \delta (E_o + \sum_i m_i\hbar\omega_i^{(s)} - \sum_i n_i\hbar\omega_i^{(\ell)}) \qquad (1)$$

KUHN et al [48] ont proposé une méthode simple pour calculer cette expression Cette méthode NION (non integral occupation number) est illustrée dans le cas suivant :

On considère deux modes accepteurs 1 et 2 avec respectivement $m_1 \neq 0$ et $m_2 = 0$ de telle sorte que (1) devient :

$$k_{s\to\ell} = \frac{2\Pi}{\hbar} \beta_{s\ell}^2 \sum_{n_1} | \langle m_1|n_1\rangle |^2 \sum_{n_2} | \langle 0|n_2\rangle |^2 \delta (E(n_1) - n_2\hbar\omega_2) \quad (2)$$

$$E(n_1) = E_o + m_1\hbar\omega_1^{(s)} - n_1\hbar\omega_1^{(\ell)}$$

Si on remplace la somme sur $n_2 \left(\sum_{n_2} \right)$ par une intégrale sur $n_2 \left(\int_o^\infty dn_2 \right)$

on obtient :

$$k_{s\to\ell} = \frac{2\Pi}{\hbar} \beta_{s\ell}^2 \sum_{n_1} | \langle m_1|n_1\rangle |^2 \int_o^\infty dn_2 | \langle 0|n_2\rangle |^2 \delta (E(n_1)-n_2\hbar\omega_2) \quad (3)$$

$$k_{s\to\ell} = \frac{2\Pi}{\hbar^2\omega_2} \beta_{s\ell}^2 \sum_{n_1} | \langle m_1|n_1\rangle |^2 | \langle 0|\gamma\rangle |^2 \qquad (4)$$

avec $\gamma = E(n_1) / \hbar\omega_2$

$|\langle 0|\gamma\rangle|^2$ est un facteur Franck-Condon (F.C.) pour une valeur non entière γ du nombre quantique n_2. L'appendice n° 3 montre comment on calcule les facteurs F.C. d'un oscillateur harmonique pour une valeur non entière de n_2. Dans le cas particulier d'un oscillateur harmonique déplacé et sans changement de fréquence on obtient :

$$|\langle 0|\gamma\rangle|^2 = \frac{e^{-x_2} \; x_2^{\gamma}}{\Gamma(1+\gamma)}$$

x_2 est le déplacement réduit de l'oscillateur (voir calcul de x_2 à partir des spectres photoélectroniques dans l'appendice n° 4).

Si γ est entier $\rightarrow \Gamma(1+\gamma) = \gamma$!

Il existe d'autre méthodes pour calculer l'expression (2) fondées sur la représentation en intégrale de Fourier de la fonction δ où l'expression (2) devient :

$$k_{s\rightarrow\ell} = \frac{\beta_{s\ell}^2}{\hbar^2} \sum_{n_1} |\langle m_1|n_1\rangle|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{itE(n_1)}{\hbar}} \sum_{n_2} |\langle 0|n_2\rangle|^2 e^{-itn_2\omega_2} dt \quad (5)$$

dans le calcul de l'intégrale on n'utilise dans ce cas que des facteurs F.C. avec des valeurs entières de n_2. KUHN et al [48] ont montré que dans le cas d'un oscillateur harmonique on obtient par le calcul de cette intégrale exactement la même expression de $k_{s\rightarrow\ell}$ que par la méthode NION, à savoir :

$$k_{s\rightarrow\ell} = \frac{2\Pi}{\omega_2} \frac{\beta_{s\ell}^2}{\hbar^2} \sum_{n_1} |\langle m_1|n_1\rangle|^2 \frac{e^{-x_2} \; x_2^{\frac{E(n_1)}{\hbar\omega_2}}}{\Gamma(1+\frac{E(n_1)}{\hbar\omega_2})} \quad (6)$$

L'avantage de la méthode NION est d'avoir une formulation mathématique (réduite aux expressions(3) et (4)) très simple, alors que, au contraire, la formulation mathématique qui dans les autres méthodes permet d'obtenir l'expression (6) à partir de (5) est beaucoup plus complexe. D'autre part le résultat (4) de la méthode NION peut être généralisé à des oscillateurs quelconques, anharmoniques, distordus et avec $m_2 \neq 0$ (sous réserve que l'on puisse calculer les facteurs F.C. correspondants : voir appendice n° 3). Au contraire, la généralisation du calcul de (5) n'a jamais été faite jusqu'à présent.

Dans le deuxième article du chapitre III, nous avons généralisé l'expression (4) de $k_{s\to\ell}$ au cas de deux modes accepteurs (harmoniques, déplacés et distordus) excités dans l'état initial ($m_1 \neq 0$ et $m_2 \neq 0$) :

$$k_{s\to\ell} = \frac{2\Pi}{\hbar^2\omega_2}\ \beta_{s\ell}^2 \sum_{n_1} |\langle m_1|n_1\rangle|^2\ |\langle m_2|\gamma\rangle|^2 \qquad (7)$$

avec $\gamma = (E_o + m_1\hbar\omega_1^{(s)} + m_2\hbar\omega_2^{(s)} - n_1\hbar\omega_1^{(\ell)}) \,/\, \hbar\omega_2^{(\ell)}$

Il suffit de calculer dans (7) la somme des produits des facteurs F.C. pour obtenir les valeurs relatives de $k_{s\to\ell}$ pour différentes valeurs de m_1 et m_2.

APPENDICE N° 3 : CALCUL DES FACTEURS FRANCK-CONDON POUR DES NOMBRES QUANTIQUES NON ENTIERS

On considère un oscillateur harmonique déplacé et distordu. Les fréquences dans l'état initial (i) et dans l'état final (f) sont ω_i et ω_f et le déplacement réduit de la valeur à l'équilibre de la coordonnée correspondant à ce mode est :

$$x = \frac{M\omega_i}{2\hbar} \left(Q_{eq}^{i} - Q_{eq}^{f}\right)^2$$ M est la masse réduite de l'oscillateur.

On définit également $\beta = \frac{\omega_i}{\omega_f}$

Le facteur Franck-Condon (F.C.) pour un tel oscillateur qui a respectivement n et m quanta dans l'état initial et dans l'état final est égal à $|\langle n|m\rangle|^2$.

KATRIEL [58] a montré que lorsque n et m sont des entiers positifs le recouvrement des fonctions d'onde $\langle n|m\rangle$ est égal à :

$$\langle n|m\rangle = \sqrt{n!m!}\; e^{-\frac{x}{1+\beta}} \left(\frac{2\beta^{\frac{1}{2}}}{1+\beta}\right)^{1/2} \sum_{i_1,i_2,i_3} \frac{1}{i_1!i_2!i_3!(n-2i_1-i_3)!(m-2i_2-i_3)!}$$

$$x \left(\frac{\beta-1}{2(1+\beta)}\right)^{i_1} \left(\frac{1-\beta}{2(1+\beta)}\right)^{i_2} \left(\frac{2\beta^{\frac{1}{2}}}{1+\beta}\right)^{i_3} \left(\frac{-2\sqrt{x}}{1+\beta}\right)^{n-2i_1-i_3} \left(\frac{2\sqrt{x}.\sqrt{\beta}}{1+\beta}\right)^{m-2i_2-i_3} \qquad (1)$$

La somme s'effectuant sur toutes les valeurs entières positives de i_1, i_2 et i_3 telles que $(n-2i_1-i_3)$ et $(m-2i_2-i_3)$ soient positifs ou nuls.

On généralise ce calcul à des valeurs non entières de m de la façon suivante : comme précédemment on somme sur toutes les valeurs entières positives de i_1, i_2 et i_3 telles que $(n-2i_1-i_3)$ et $(m-2i_2-i_3)$

soient positifs ou nuls et on remplace dans (1) les fonctions factorielles par des fonctions Gamma qui sont définies pour des variables non entières.

Dans la relation (1) on effectue donc les substitutions suivantes :

$$m! \rightarrow \Gamma(1+m)$$

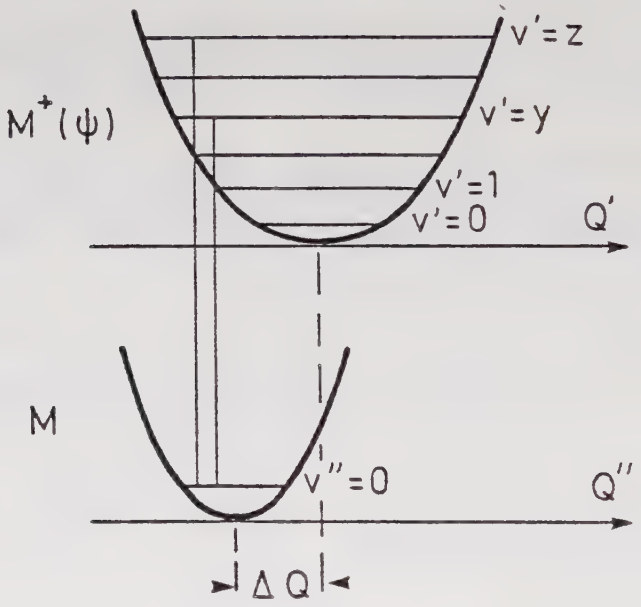
$$(m-2i_2-i_3)! \rightarrow \Gamma(1+m-2i_2-i_3)$$

Les fonctions Gamma sont calculées numériquement suivant les formules d'approximation de la référence 59.

On vérifie aisément que $\langle n|m\rangle$ ainsi calculé est une fonction continue de m. En particulier on a ainsi continuité entre les formules pour m entier et m non entier.

APPENDICE N° 4 : CALCUL DU DEPLACEMENT REDUIT D'UN MODE DE VIBRATION HARMONIQUE ENTRE DEUX ETATS ELECTRONIQUES D'UN CATION

HEILBRONNER et al [60] ont proposé une méthode semi-quantitative pour déterminer le déplacement d'une coordonnée normale d'un oscillateur lorsqu'on passe d'une molécule neutre M dans son état électronique fondamental au cation M^+ dans un état électronique ψ.



$\Delta Q = Q'_{eq} - Q''_{eq}$

On montre [60] que dans le spectre photoélectronique de M, l'intensité relative de deux composantes y et z d'une progression vibrationnelle dans la bande de l'état électronique ψ (voir figure) est égale au rapport des facteurs Franck-Condon (F.C.) :

$$\frac{I_{zo}}{I_{yo}} = \frac{|\langle \phi'_z | \phi''_o \rangle|^2}{|\langle \phi'_y | \phi''_o \rangle|^2}$$

$|\phi'\rangle$ et $|\phi''\rangle$ représentent respectivement les états vibrationnels de M^+ dans l'état ψ et de M dans l'état électronique fondamental.

Si on applique cette relation aux composantes z = 1 et y = 0 et qu'on utilise les formules de l'appendice n° 3 pour calculer les facteurs F.C. dans le cas d'un oscillateur harmonique déplacé et distordu, on obtient :

$$\frac{I_{10}}{I_{00}} = \frac{4x}{(1+\beta)^2} \quad \text{avec} \quad \beta = \frac{\omega'}{\omega''} \quad \text{et} \quad x = \frac{M\omega'}{2\hbar} \; (Q'_{eq} - Q''_{eq})^2$$

M est la masse réduite correspondant au mode de vibration considéré.

A l'aide de cette relation on peut donc déduire pour chaque état électronique du cation M^+ le déplacement réduit x si on connaît les fréquences ω' et ω'' pour l'état électronique du cation et pour la molécule neutre. Le rapport $\frac{I_{10}}{I_{00}}$ est obtenu d'après le spectre photoélectronique de M.

Dans le cas du cation $C_6F_6^+$ (voir deuxième article du chapitre III) nous voulons connaître le déplacement réduit des deux modes totalement symétriques entre les deux états électroniques $\tilde{B}$ et $\tilde{X}$ du cation $C_6F_6^+$. On procède de la façon suivante :

On détermine pour chaque mode totalement symétrique la quantité $\sqrt{\frac{M}{2\hbar}} \; (Q^{\tilde{X}}_{eq} - Q''_{eq})$ en appliquant la méthode précédente à la progression vibrationnelle considérée dans l'état $\tilde{X}$ de $C_6F_6^+$. Le signe de $(Q'_{eq} - Q''_{eq})$ est positif si $\omega' < \omega''$ et négatif si $\omega' > \omega''$.

De la même manière on détermine la quantité $\sqrt{\frac{M}{2\hbar}} \; (Q^{\tilde{B}}_{eq} - Q''_{eq})$. On en déduit par élévation au carré de la soustraction de ces deux quantités le déplacement réduit de l'oscillateur considéré entre les états électroniques $\tilde{B}$ et $\tilde{X}$ du cation ; à savoir la quantité suivante :

$$\frac{M\omega'(\tilde{B})}{2\hbar} \; (Q^{\tilde{B}}_{eq} - Q^{\tilde{X}}_{eq})^2.$$

Les résultats obtenus en appliquant cette méthode à $C_6F_6^+$ sont indiqués dans le deuxième article du chapitre III.

REFERENCES DU CHAPITRE III :

/1/ I.D. CLARK et D.C. FROST, J. Amer. Chem. Soc. 89, 244 (1967).

/2/ A.D. BAKER et D.W. TURNER, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A, 268, 131 (1970).

/3/ G.L. CALDOW, Chem. Phys. Lett., 2, 88 (1968).

/4/ B. NARAYAN et J.N. MURRELL, Mol. Phys., 19, 169 (1970).

/5/ A.W. POTTS, W.C. PRICE, D.G. STREETS, T.A. WILLIAMS, Faraday Disc. Chem. Soc. 54, 168 (1972).

/6/ E. LINDHOLM, Faraday Discuss. Chem. Soc. 54, 200 (1972).

/7/ C.R. BRUNDLE, M.B. ROBIN et N.A. KUEBLER, J. Am. Chem. Soc., 94, 1466 (1972).

/8/ W.C. PRICE, A.W. POTTS, A. GABRIEL et T.A. WILLIAMS, Molecular Spectroscopy, Chap.18, édité par A.R. West (Institute of petroleum) (1977).

/9/ C.B. DUKE, K.L. YIP et G.P. CEASAR, J. Chem. Phys. 66, 256 (1977).

/10/ G. BIERI, L. ÅSBRINK, W. VON NIESSEN, J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 23, 281 (1981).

/11/ R.S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. 23, 1997 (1955).

/12/ C. COSSART-MAGOS, D. COSSART et S. LEACH, Mol. Phys. 37, 793 (1979).

/13/ G. DUJARDIN, S. LEACH et G. TAIEB, Chem. Phys. 46, 407 (1980).

/14/ M. ALLAN et J.P. MAIER, Chem. Phys. Letters 34, 442 (1975).

/15/ M. ALLAN, J.P. MAIER et O. MARTHALER, Chem. Phys. 26, 131 (1977).

/16/ D.L. AMES, M. BLOCH, H.Q. PORTER et D.W. TURNER, Molecular Spectroscopy (Institute of petroleum, London, 1976) p.399.

/17/ V.E. BONDYBEY et T.A. MILLER, J. Chem. Phys. 70, 138 (1979).
V.E. BONDYBEY et T.A. MILLER, J. Chem. Phys. 73, 3053 (1980).

/18/ M.Th. PRAET, M.J. HUBIN-FRANSKIN, J.P. DELWICHE et R. SCHOOS, Org. Mass Spectr. 12, 297 (1977)

/19/ C. COHEN-TANNOUDJI, B. DIU et F. LALOË, Mécanique quantique, Tome II, éd. Hermann (1973) p.1332.

/20/ P. AVOURIS, W.M. GELBART et M.A. EL-SAYED, Chem. Rev., 77, 793 (1977).

/21/ a) B.K. SELINGER et W.R. WARE, J. Chem. Phys. 53, 3160 (1970).
b) C.S. PARMENTER et M.W. SCHUYLER, Chem. Phys. Lett. 6, 339 (1970).
c) K.G. SPEARS et S.A. RICE, J. Chem. Phys. 55, 5561 (1971).

/22/ A.S. ABRAMSON, K.G. SPEARS et S.A. RICE, J. Chem. Phys. 56, 2291 (1971).

/23/ J.O. UY et E.C. LIM, Chem. Phys. Lett. 7, 306 (1970).
U. BOESL, H.J. NEUSSER et E.W. SCHLAG, Chem. Phys. Lett. 31, 1 (1975).

/24/ J. JORTNER et S. LEACH, J. Chim. Phys. 77, 7 (1980).

/25/ G.W. ROBINSON et R.P. FROSCH, J. Chem. Phys. 37, 1962 (1962).

/26/ M. BIXON et J. JORTNER, J. Chem. Phys. 48, 715 (1968).

/27/ P.C. HAARHOFF, Mol. Phys. 7, 101 (1963).

/28/ D.M. BURLAND et G.W. ROBINSON, J. Chem. Phys. 51, 4548 (1969).

[29] A. TRAMER et R. VOLTZ, excited states, vol. 4, Academic Press, 281 (1979).

[30] R.P.H. RETTSCHNIK, "Radiationless transitions", édité par S.H. LIN, Academic Press (1980).

[31] A.E.W. KNIGHT, C.S. PARMENTER et M.W. SCHUYLER, J. Am. Chem. Soc. 97, 1993 (1975).

[32] M. STOCKBURGER, H. GATTERMANN et W. KLUSMANN, J. Chem. Phys. 63, 4519 (1975).

[33] R.A. COVALESKIE, D.A. DOLSON et C.S. PARMENTER, J. Chem. Phys. 72, 5774 (1980).

[34] N. HALBERSTADT et A. TRAMER, J. Chem. Phys. 73, 6343 (1980).

[35] K.F. FREED, Top. Appl. Phys. 15, 23 (1976).

[36] G.W. ROBINSON, "Excited States", Vol. 1, Ed. E. Lim, Academic Press, New-York, 1 (1974).

[37] J.A.R. SAMSON, "Techniques of vacuum ultraviolet spectroscopy", John Wiley, New-York (1967).

[38] R. GILBERT, P. SAUVAGEAU et C. SANDORFY, Chem. Phys. Letters, 17, 465 (1972).
C. SANDORFY, Communication privée.

[39] D.W. TURNER, C. BAKER, A.D. BAKER et C.R. BRUNDLE, Molecular photoelectron spectroscopy (Wiley - Interscience, New-York, 1970).

[40] J.P. MAIER et F. THOMMEN, Chem. Phys. 57, 319 (1981).

[41] G. DUJARDIN, S. LEACH, O. DUTUIT, T. GOVERS et P.M. GUYON, à publier.

/42/ V.H. DIBELER, R.M. REESE et F.L. MOHLER, J. Chem. Phys. 26, 304 (1957).

/43/ M. Th. PRAET, M.J. HUBIN-FRANSKIN, J.P. DELWICHE et R. SCHOOS, Org. Mass Spect., 12, 297 (1977).

/44/ T. BAER, G.D. WILLETT, D. SMITH et J.S. PHILIPS, J. Chem. Phys. 70, 4076 (1979).

/45/ D.G. STREETS et G.P. CEASAR, Mol. Phys. 26, 1037 (1973).

/46/ W. SIEBRAND, J. Chem. Phys. 47, 2411 (1967).

/47/ S. MURATA, C. IWANAGA, T. TODA et H. KOKUBUN, Chem. Phys. Lett. 13, 101 ; 15, 152 (1972).

/48/ I.H. KUHN, D.F. HELLER et W.M. GELBART, Chem. Phys. 22, 435 (1977).

/49/ R.M. HOCHSTRASSER et C.A. MARZZACCO, Molecular Luminescence, ed. E.C. LIM, W.A. BENJAMIN, New-York (1969).

/50/ H. SCHULER et L. REINEBECK, Z. Naturforsch. 6a, 270 (1951), 7a, 285 (1952).

/51/ J.H. CALLOMON, Can. J. Phys. 34, 1046 (1956).

/52/ C. BAKER et D.W. TURNER, Proc. Roy. Soc. A 308, 19 (1968).

/53/ M. ALLAN, E. KLOSTER-JENSEN et J.P. MAIER, Chem. Phys. 7, 11 (1976).

/54/ J.P. MAIER, O. MARTHALER et E. KLOSTER-JENSEN, J. Chem. Phys. 72, 701 (1980).

/55/ J. DANNACHER, E. HEILBRONNER, J.P. STADELMANN et J. VOGT, Helv. Chim. Acta, 62, 2186 (1979).

/56/ J.P. MAIER et F. THOMMEN, J. Chem. Phys. 73, 5616 (1980).

/57/ J. LAMOTTE, C. BINET et R. ROMANET, J. Chim. Phys. 74, 577 (1977).

/58/ J. KATRIEL, J. Phys. B, 3, 1315 (1970).

/59/ Handbook of mathematical functions, édité par M. Abramowitz et I.A. Stegun, Dover publications, New-York (1970).

/60/ E. HEILBRONNER, K.A. MUSZKAT et J. SCHAUBLIN, Helv. Chim. Acta, 54, 58 (1971).

CHAPITRE IV

FLUORESCENCE ET TRANSITIONS ELECTRONIQUES NON RADIATIVES (TENR) DES CATIONS CHLOROACETYLENES : MODELE DU CAS INTERMEDIAIRE DES TENR INTRAMOLECULAIRES (NON DISSOCIATIVES) DES ESPECES ISOLEES

I. INTRODUCTION

I.1. Le cas intermédiaire des transitions électroniques non radiatives intramoléculaires des espèces isolées

Nous avons étudié dans le chapitre précédent le cas de la "limite statistique" des transitions électroniques non radiatives (TENR) où l'état initial radiatif $|s\rangle$ (état Born-Oppenheimer non stationnaire) est couplé non radiativement à un quasi- continuum des niveaux vibrationnels $\{\ell\}$ de l'état électronique fondamental. Dans ce cas on a compétition entre la fluorescence de l'état $|s\rangle$ et les TENR de $|s\rangle$ vers les niveaux $\{\ell\}$ qui se désexcitent par émission infrarouge ou par collision. On observe expérimentalement une décroissance exponentielle de la fluorescence de $|s\rangle$ et un rendement quantique de fluorescence inférieur à l'unité.

Nous avons également mentionné dans le chapitre I le cas de la "limite résonnante" des petits cations (CO_2^+) où l'état initial radiatif $|s\rangle$ est couplé non radiativement à un seul niveau $|\ell\rangle$ ou à un petit nombre de niveaux résonnants $|\ell\rangle$ d'un autre état électronique que l'état électronique initial (S). La limite résonnante correspond au cas où les TENR sont réversibles et où les couplages des états $|s\rangle$ et $|\ell\rangle$ avec des continuum non radiatifs sont négligeables. On observe expérimentalement une décroissance de la fluorescence exponentielle ou multiexponentielle et un rendement quantique de fluorescence égal à l'unité.

Le cas intermédiaire des TENR possède certaines caractéristiques de la limite statistique et certaines caractéristiques de la limite résonnante. Comme dans le cas de la limite résonnante l'état initial radiatif $|s\rangle$ est couplé non radiativement à un nombre N d'états $|\ell\rangle$ discrets (N étant plus grand que l'unité). De plus, comme dans le cas de la limite statistique, les états $|s\rangle$ et $\{\ell\}$ ont une largeur non radiative γ_s^{nr} et γ_ℓ^{nr} due au couplage de ces états avec des continuum (ou quasi-continuum) non radiatifs (l'origine de ces largeurs non radiatives de $|s\rangle$ et $\{\ell\}$ sera discutée dans l'article de ce chapitre. On notera que le terme radiatif est relatif au domaine d'émission de la fluorescence (visible ou U.V.) de $|s\rangle$ et que l'émission infrarouge des états $\{\ell\}$ est donc inclue dans les termes non radiatifs). Dans le cas intermédiaire on observe expérimentalement une décroissance multiexponentielle de la fluorescence et un rendement quantique de fluorescence inférieur à l'unité.

La plupart des études du cas intermédiaire des TENR des molécules neutres ont été réalisées dans des conditions de pression telles que les largeurs non radiatives γ_s^{nr} et γ_ℓ^{nr} de $|s>$ et $\{\ell\}$ sont principalement dues à l'influence des collisions, la variation de la pression permettant alors d'étudier les TENR en fonction des largeurs non radiatives γ_s^{nr} et γ_ℓ^{nr}. A basse pression (10^{-2}-10^{-3} Torr) (où les molécules peuvent être considérées comme isolées) les caractéristiques du cas intermédiaire ont été observées pour un petit nombre de molécules neutres, parmi lesquelles le biacétyle [1], le méthylglyoxal [2], la pyrazine [3], la pyrimidine [4] et la quinoxaline [5]. Ces études expérimentales sont rassemblées et analysées dans l'article de TRAMER et VOLTZ [6] et dans l'article de AVOURIS, GELBART et El-SAYED [7] en relation avec les études théoriques du cas intermédiaire des TENR.

La figure IV.1 représente le schéma des TENR dans le cas intermédiaire.

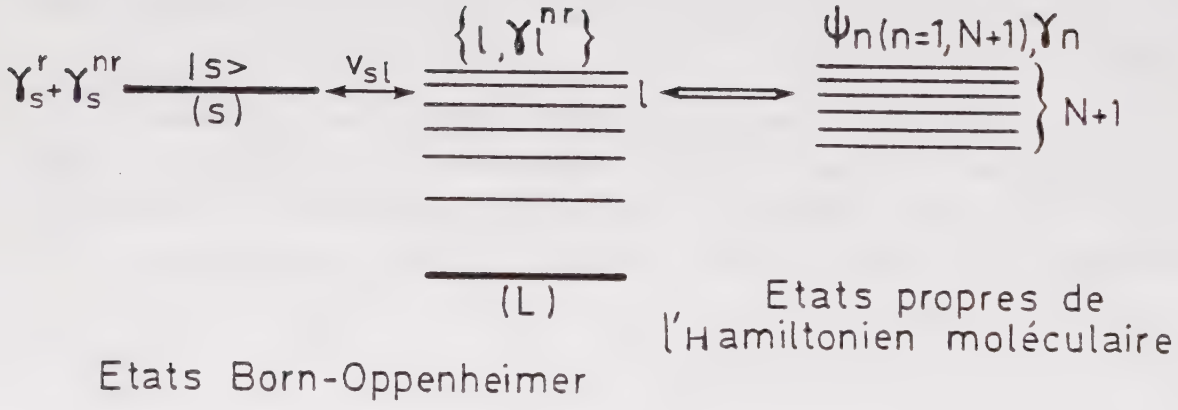


Figure IV.1

L'état vibronique initial $|s\rangle$ (état Born-Oppenheimer) de l'état électronique (S) est couplé non radiativement aux niveaux vibrationnels $\{\ell\}$ de l'état électronique (L). Dans le cas des molécules neutres (S) = S_1 et (L) = T_1 et le couplage $v_{s\ell}$ est un couplage spin-orbite (transition inter-système). Pour les cations moléculaires (S) est le premier état doublet excité D_1 et (L) est l'état doublet fondamental D_o (voir figure I.1 du chapitre I), le couplage $v_{s\ell}$ est alors un couplage vibronique de même nature que celui des grosses molécules.

Dans le cas général l'état $|s\rangle$ a une largeur radiative γ_s^r (fluorescence de $|s\rangle$) et une largeur non radiative γ_s^{nr}. Les états $\{\ell\}$ ont une largeur non radiative γ_ℓ^{nr}. Pour les molécules neutres les largeurs non radiatives sont principalement dues aux collisions quand les espèces sont non isolées et à des TENR de type "statistique" (voir chapitre III) vers l'état fondamental S_0 quand les espèces sont isolées. Pour les cations moléculaires ces questions sont discutées dans l'article qui suit.

Lorsque l'état initial $|s\rangle$ est couplé avec N niveaux $\{\ell\}$, on peut également représenter le système dans la base des états propres de l'hamiltonien moléculaire par la superposition de N+1 états propres ψ_n (n=1, N+1).

Dans ce modèle on distingue le cas du couplage fort et le cas du couplage faible :

- Couplage fort : dans ce cas les états $|s\rangle$ et $\{\ell\}$ sont fortement mélangés dans les états moléculaires ψ_n et la décroissance de la fluorescence du système consiste en une décroissance de courte durée de vie et une (ou plusieurs) décroissance de plus longue durée de vie. La première décroissance résulte d'un effet d'interférence entre les états ψ_n excités de façon cohérente dans l'état initial et la décroissance longue est due à la relaxation "incohérente" des états ψ_n. Le modèle du couplage fort a été principalement étudié, du point de vue théorique, par LAHMANI, TRAMER et TRIC [8]. Ce modèle, qui est celui qui est le plus souvent utilisé pour rendre compte des observations du cas intermédiaire des molécules neutres, est également utilisé dans l'article de ce chapitre pour l'étude des TENR des cations chloroacétylènes.

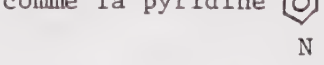
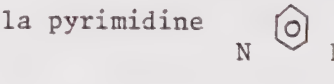
- Couplage faible : dans ce cas les états $|s\rangle$ et $\{\ell\}$ sont peu mélangés et les états moléculaires ψ_n sont peu différents des états Born-Oppenheimer. Les termes "d'interférence" sont alors négligeables et l'émission de système est représentée par la relaxation incohérente des états ψ_n.

I.2. L'intérêt de l'étude des transitions électroniques non radiatives des cations chloroacétylènes

Jusqu'à présent les cations chloroacétylènes sont les seuls cations moléculaires que nous connaissons dont les TENR ont le caractère "intermédiaire".

L'avantage par rapport aux molécules neutres tient au fait qu'il est possible d'utiliser les méthodes de coïncidences décrites aux chapitres I et II pour mesurer les durées de vie et les rendements quantiques de fluorescence de ces cations. Cet avantage est particulièrement marqué pour les rendements quantiques de fluorescence dont les mesures sont incertaines pour les molécules neutres [1, 5].

La simplification du modèle des TENR dans le cas des cations moléculaires par rapport aux neutres est générale (voir chapitre I). Elle est encore plus importante dans le cas des cations monochloroacétylènes (voir article suivant) pour lesquels il n'existe qu'un seul état électronique excité ($\tilde{A}^2\Pi$) stable (en dessous de la limite de dissociation du cation).

D'autre part les cations chloroacétylènes sont des cations tétraatomiques linéaires dont la structure vibrationnelle est beaucoup plus simple que celle des molécules neutres qu'on rencontre dans le cas intermédiaire (beaucoup plus grosses et ayant moins d'éléments de symétrie) et qui sont de la famille des azabenzènes, comme la pyridine  ou la pyrimidine  .

La structure vibrationnelle des cations chloroacétylènes est connue par spectroscopie d'émission et par spectroscopie photoélectronique (voir article suivant). La simplification qui apparait dans le cas des cations chloroacétylènes et qui est due à la petite taille de ces cations (comparée à celle des molécules neutres du cas intermédiaire) provient du fait suivant : aussi bien pour les cations (voir article suivant) que pour les neutres [1, 4] la densité ρ des états $\{\ell\}$ couplés à l'état $|s\rangle$ est de l'ordre de $10^4/cm^{-1}$.

Il se trouve que, comme sur la figure I.1 du chapitre I, l'écart en énergie électronique entre les deux états S_1 et T_1 des neutres est plus faible que l'écart entre les états D_1 et D_0 des cations. Il en résulte que pour avoir la même densité ρ des niveaux vibrationnels $\{\ell\}$ il faut plus de modes de vibration (c'est-à-dire des espèces plus grosses) dans le cas des neutres (S_1, T_1) dans le cas des cations (D_1, D_0).

De plus les cations chloroacétylènes sont un exemple rare du cas intermédiaire des TENR où les durées de vie des différentes composantes exponentielles de la décroissance de la fluorescence ainsi que les amplitudes relatives de ces composantes ont des ordres de grandeur tels qu'on peut les mesurer avec une bonne précision.

L'ensemble des raisons précédentes montrent les avantages, tant du point de vue expérimental que du point de vue théorique, de l'étude des TENR des cations chloroacétylènes. L'intérêt de cette étude expérimentale et théorique, exposée dans l'article qui suit, est d'une part de contribuer à l'élaboration d'une théorie du cas intermédiaire des TENR des espèces isolées et d'autre part d'obtenir des données sur la relaxation des niveaux vibrationnels très excités (états $\{\ell\}$) de l'état électronique fondamental des cations moléculaires.

REFERENCES DU CHAPITRE IV :

[1] R. VAN DER WERF, Thèse, Université de Groningen (1976).

[2] R.A. COVELESKIE et J.T. YARDLEY, Chem. Phys. 9, 275 (1975).

[3] A. FRAD, F. LAHMANI, A. TRAMER et C. TRIC, J. Chem. Phys. 60, 4419 (1974).
A.E.W. KNIGHT et C.S. PARMENTER, Chem. Phys. 15, 85 (1976).

[4] K.G. SPEARS et M. EL-MANGUCH, Chem. Phys. 24, 65 (1977).

[5] B. SOEP et A. TRAMER, Chem. Phys. 7, 52 (1975).

[6] A. TRAMER et R. VOLTZ, Excited States, Vol. 4, 281 (1979).

[7] P. AVOURIS, W.M. GELBART et M.A. EL-SAYED, Chem. Rev. 77, 793 (1977).

[8] F. LAHMANI, A. TRAMER et C. TRIC, J. Chem. Phys. 60, 4431 (1974).

II - ARTICLE

Radiationless transitions in molecular ions: Monochloroacetylene and dichloroacetylene cations

Gérald Dujardin, Sydney Leach, and Guy Taieb

Laboratoire de Photophysique Moléculaire du C.N.R.S., Bâtiment 213, Université Paris-Sud, 91405 - Orsay, France

John P. Maier

Physikalisch–Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80, CH-4056 Basel, Switzerland

William M. Gelbart

Department of Chemistry, University of California, Los Angeles, California 90024
(Received 14 July 1980; accepted 29 July 1980)

We apply recent theories of radiationless transitions to the case of photon emission from molecular *ions*. Mono- and dichloroacetylene cations are formed in excited electronic states by 21.22 eV (He I) or 16.85 eV (Ne I) photon excitation of the parent molecules. Multiexponential decay is observed for emission from the $\tilde{A}\,^2\Pi_{(g)}$ state of each ion as previously reported for 30 V electron impact excitation. Emission quantum yields are determined in the photon excitation experiments. Coupling between the $\tilde{A}\,^2\Pi_{(g)}$ state and high vibrational levels of the $\tilde{X}\,^2\Pi_{(u)}$ ground state is invoked to explain the data presented. The "strong-coupling" theory of "intermediate" case radiationless transitions is used to infer values for average coupling energies, densities of states, and level widths. We conclude by treating several possible explanations for the fate of "hot" ground-electronic-state ions: (i) intramolecular vibrational relaxation; (ii) collisional quenching; and (iii) infrared emission.

I. INTRODUCTION

In the theories of radiationless transitions which have been developed extensively in the last few years,[1] the models and applications relate essentially to neutral molecular species. Experimental results interpreted by such theories include fluorescence (singlet–singlet) and/or phosphorescence (triplet–singlet) quantum yields and time-resolved decay behavior. Intramolecular interactions are considered between the first excited-singlet-state rovibronic levels and isoenergetic rovibronic levels originating in lower-lying triplets and/or the ground-electronic state. Theory has treated "resonance" (sparse level) and "statistical" (high density of acceptor rovibronic states) limits. In the resonance limit, each linear combination of the interacting levels will have its own individual characteristic decay time; in the statistical limit, total emission quenching, or a single quasiexponential decay results. Much attention has recently been paid in addition to the "intermediate" case whose theoretical treatment can be given a kinetic form involving apparent reversible processes linking the "upper" and "lower" vibronic manifolds. Its hallmark is multiexponential (often apparent biexponential) decay. In general, the characteristics of the intermediate case involve some features common to both the resonance ("small molecule") and the statistical ("large molecule") limits.

The study of radiationless transitions in molecular ions has a number of advantages relative to that of neutral species, deriving in particular from the open shell electronic configurational nature of many ions. In neutral closed shell species, the lowest triplet state lies below the first excited singlet state in energy. In open shell molecular ions, the "vertical energy" of the lowest quartet state Q_1 will often lie above that of the first excited doublet D_1 (see Fig. 1—D_0 denotes the ground state doublet). As discussed later, this is considered to be the case for the mono- and dichloroacetylene cations studied here.

The equilibrium nuclear configuration $[q_{eq}(Q_1)]$ of Q_1 is often very different from that $[q_{eq}(D_1)]$ of D_1, so that the energy of Q_1 at $q_{eq}(Q_1)$ can lie lower than that of D_1 at $q_{eq}(D_1)$. However, the resulting Franck–Condon factors between D_1 and Q_1 are so poor as to prevent intramolecular relaxation between these two states. A simplification can therefore arise in some molecular ions from the viewpoint of radiationless transitions, since it is possible for the first excited state to be effectively

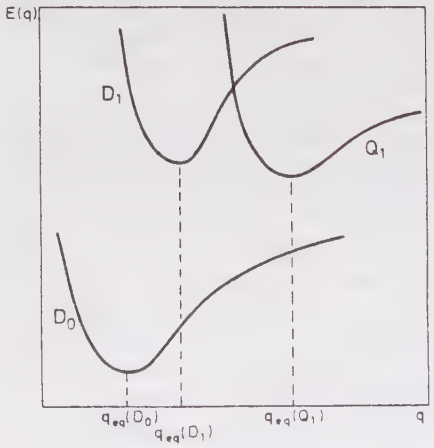


FIG. 1. Schematic representation of doublet (D_0, D_1) and lowest quartet (Q_1) potential energies $E(q)$ as a function of an arbitrary nuclear coordinate q.

 0021-9606/80/224987-11$01.00 © 1980 American Institute of Physics

coupled only to high vibronic levels of the ground state, whereas in closed shell molecules, coupling to both ground state and triplet state(s) can occur [assuming that the first excited doublet (singlet) electronic state is below the first dissociation limit in both cases].

The study of the monochloroacetylene and dichloroacetylene positive ions presented here provides a new test for the interpretation of radiationless transition theory, in particular for the intermediate case. A quantitative comparison with theory arises, free of complications due to predissociation and interaction with states of different multiplicity.

The experimental quantities measured are the fluorescence quantum yields and the time-resolved decay patterns. Their determination is discussed in the following section (II), after which the intermediate case model of radiationless transitions is presented (in Sec. III) and the experimental results used to derive quantitative values of the model parameters. The implications of the final results are then discussed in Sec. IV. In particular, we explore the possibility that the electronic relaxation involves one or more of the following decay mechanisms in the "hot" final states:

(i) intramolecular vibrational relaxation;

(ii) collisional quenching with anomalously large cross sections;

(iii) infrared emission.

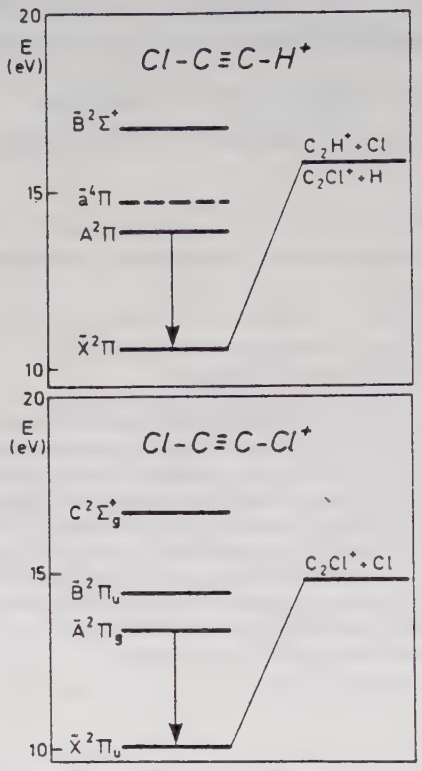


FIG. 2. Electronic energy levels, emission transitions and lowest dissociation limits of Cl–C≡C–H⁺ and Cl–C≡C–Cl⁺ (see text).

II. FLUORESCENCE DECAY AND QUANTUM YIELDS

Fluorescence decay from the $\bar{A}$ states of the mono- and dichloroacetylene cations is reported here for both electron beam excitation and photon excitation. Quantum yields were measured using photon excitation. The parent molecules were prepared and purified as referenced in Refs. 2 and 3.

A. Electronic states and transitions

Emission spectra of the mono- and dichloroacetylene ions were first observed by Allan *et al.*,[2,3] using electron beam excitation of parent molecules at sample pressures of less than 10^{-3} Torr and photon counting detection. The spectra, in the 3300–6500 Å region, are reproduced elsewhere.[2,3] They have been assigned to the $\bar{A}^2\Pi - \bar{X}^2\Pi$ (Cl–C≡C–H⁺) and $\bar{A}^2\Pi_g - \bar{X}^2\Pi_u$ (Cl–C≡C–Cl⁺) electronic transitions by comparison with photoelectron spectra (PES). The electronic configurations of the states involved can be written as follows, according to Heilbronner and co-workers[4,5]:

$$\text{Cl–C≡C–H}^+ : \sigma^2\,\sigma^2\,\pi^4\,\pi^3 \qquad \bar{X}^2\Pi$$
$$\sigma^2\,\sigma^2\,\pi^3\,\pi^4 \qquad \bar{A}^2\Pi\ ;$$

$$\text{Cl–C≡C–Cl}^+ : \sigma_u^2\,\sigma_g^2\,\pi_u^4\,\pi_g^4\,\pi_u^3 \qquad \bar{X}^2\Pi_u$$
$$\sigma_u^2\,\sigma_g^2\,\pi_u^4\,\pi_g^3\,\pi_u^4 \qquad \bar{A}^2\Pi_g\ .$$

Photoelectron spectra show that, in the photon excitation experiments, the only other electronic state of Cl–C≡C–H⁺ likely to be appreciably populated is the $\sigma\,\pi^4\,\pi^4\,\bar{B}^2\Sigma$ at about 16.8 eV [4] (Fig. 2). This is not expected to relax by photon emission, since it lies in the dissociation continuum and is indeed dissociative.[6] Dichloroacetylene PES[5] indicates that the $\sigma_g^2\,\pi_u^3\,\pi_g^4\,\pi_u^4\,\bar{B}^2\Pi_u$ and $\sigma_g\,\pi_u^4\,\pi_g^4\,\pi_u^4\,\bar{C}^2\Sigma_g^+$ states, at about 14.5 and 16.8 eV respectively, are also populated. The $\bar{B}^2\Pi_u$ state, but not the $\bar{C}^2\Sigma_g^+$ state, lies below the lowest dissociation limit (Fig. 2). However, the only possible transition involving the $\bar{B}^2\Pi_u$ state detectable with our photomultiplier is $\bar{B}^2\Pi_u - \bar{X}^2\Pi_u$. This should be weak since the $u-u$ electronic transition could only arise via Herzberg–Teller coupling; its quantum yield has been estimated[3] to be less than 10^{-5} and is too low for detection in our experiments. We assume that the $\bar{A}^2\Pi_g$ state is not also populated via radiative or nonradiative cascading from the $\bar{B}^2\Pi_u$ state. We intend to carry out specific coincidence experiments to test this hypothesis.

We must also consider the possible existence of a low-lying quartet state in these ions. For both mono- and dichloroacetylene cations in the linear configuration, formation of the lowest quartet state will involve promotion of an electron in the outermost π orbital to the next highest (antibonding) orbital, $\pi^4\,\pi^2\,\bar{\pi}$; interpretation of the PES spectra and arguments based on Walsh-type rules lead us to believe that this requires more energy than for formation of the $\pi^3\,\pi^4\,\bar{A}^2\Pi_{(g)}$ state (little configuration interaction is expected), so that in the linear configuration, the lowest quartet state, $\bar{a}^4\Pi$, will lie (vertically) above $\bar{A}^2\Pi$. Indeed, molecular orbital calculations with extensive configurational interactions carried out by Rosmus[7] for the monochloroacetylene ion

TABLE I. Emission decay of chloroacetylene ions: τ_1 and τ_2 exponential decay components and their relative amplitudes (A_1/A_2).

Ion		Electron excitation (30 eV)	HeI excitation (21.22 eV)	NeI excitation (16.85 eV)
Cl–C≡C–H$^+$	τ_1(ns)	17	≲25	≲20
	τ_2(ns)	430	450	446
	A_1/A_2	22	30	26
Cl–C≡C–D$^+$	τ_1(ns)	17	≲30	≲30
	τ_2(ns)	430	494	500
	A_1/A_2	40	51	51
Cl–C≡C–Cl$^+$	τ_1(ns)	13	≲30	≲30
	τ_2(ns)	(1100)[a]	5000	5000
	A_1/A_2	300	200	200

[a]See text.

predict the $\tilde{A}\,^2\Pi$ state to lie at the vertical energy 14.10 eV (cf. 13.9 eV experimentally) and, at the same linear geometry, the $\tilde{a}\,^4\Pi$ state to be at 14.8 eV.

B. Electron beam excitation

In the 30 eV pulsed (20 ns) electron beam excitation experiments,[2,3] the decay curves of a number of the strongest emission bands were obtained by a single-photon delayed coincidence technique.

In each case the decay curves (some of which are shown elsewhere[2,3]) could be fitted, over a 1 μs range, to two exponential decays corresponding to a short lifetime (τ_1) and a long lifetime (τ_2). Uncertainties in τ_1 are about ±10% in both dichloro- and monochloroacetylene, respectively, these uncertainties representing the reproducibility and the estimated systematic errors rather than one standard deviation. The τ_2 lifetimes are associated with uncertainties of about 20%.[2,3] For both monochloroacetylene and dichloroacetylene cations, it was shown, by time resolved spectroscopy, that the two decay components have essentially the same spectra, with some minor variations of relative intensities among the vibronic bands. The values of τ_1, τ_2 and the ratio of amplitudes A_1/A_2 of the short and long components are given in Table I for Cl–C≡C–H$^+$, Cl–C≡C–D$^+$, and Cl–C≡C–Cl$^+$. The results are essentially the same for the few vibronic bands studied for particular ions.

C. Photon excitation

Fluorescence decay and quantum yield measurements were carried out using the photoion–photon coincidence technique described in detail elsewhere.[8–10] Photoions formed by rare-gas resonance radiation in a gas beam–exciting photon target zone are drawn off by an appropriate electric field and are counted in delayed coincidence with fluorescence photons emitted by excited ions along the flight path. Photoelectron–ion coincidence measurements, previously carried out, give the mass spectrum of the target gas and establish flight times of the ions whose photon coincidences are to be determined.

Photon detection was carried out by means of an EMI 9635 QB or a Hammamatsu R943 photomultiplier. An appropriate CaF_2 condensing lens system was used in conjunction with the Hammamatsu P.M.

Ion fluorescence measurements were made on the three ions studied using as excitation source a HeI (21.22 eV) or a NeI (16.85, 16.67 eV) resonance lamp. The fluorescence decay was multiexponential in each case.

Experiments were done with both a large (100 V/cm) and a small (13 V/cm) ion draw-out field. With the 100 V/cm field, fluorescence is observed for about 1.5 μs, after which the ions escape out of the geometrical collection range of the photomultiplier. Under these conditions, only the short-life component of the fluorescence decay can be studied with relatively good precision. The longer-lived component(s) were measured with the draw-out field of 13 V/cm which enabled fluorescence to be detected during 4 μs. In this case the short component cannot be accurately determined, due to the resulting imprecision in the initiation time of the decay, the fluorescence risetime being inversely proportional to the draw-out field.[10]

1. *Fluorescence lifetimes*

The fluorescence decay curves were analyzed as follows. Data obtained with the 13 V/cm field were treated first. If the decay curve had only two components, then—after subtraction of the background—the long component part of the curve was fitted to an exponential expression, thus determining its decay constant τ_2. Using now the 100 V/cm field data, subtraction of the background and the long exponential decay (using the previously determined constant τ_2) enabled us to fit the shorter decay to an exponential whose time constant is τ_1. If the decay curve has three (or more) components, one starts with the longest-lived component and this procedure is repeated iteratively until the multiexponential decay constants are all determined.

a. Cl–C≡C–H$^+$, Cl–C≡C–D$^+$. The fluorescence decay curve of Cl–C≡C–H$^+$ is nonexponential, and could not be fitted to a biexponential expression. It was found, however, that a triexponential gives a statistically reliable fit to the decay curves (Fig. 3). The longest component observed has a lifetime $\tau_3 = 3100$ ns with both HeI and NeI excitation. This is a minimum value since, with our optics, photon detectivity falls off slightly for ions emitting at longest times. The relative amplitude A_3/A_1 is ~0.01 for HeI and NeI excitation.

In view of the small initial amplitude and very long lifetime of the third component, it is not possible to say whether even further long-lived components exist, as might be expected if there is indeed a large range of values of matrix elements (v_{s1}, see Sec. III B) coupling D_1 with high vibrational levels of D_0. Since, as we shall see, our interpretation of the experimental results concentrates on the first two components, τ_1 and τ_2, the third component, treated as an exponential satisfying our criteria of statistical reliability, is used essentially to start the procedure of determining τ_1 and τ_2, as discussed above.

Though it was not examined in the electron beam excitation experiment,[2] the longer τ_3 component also exists

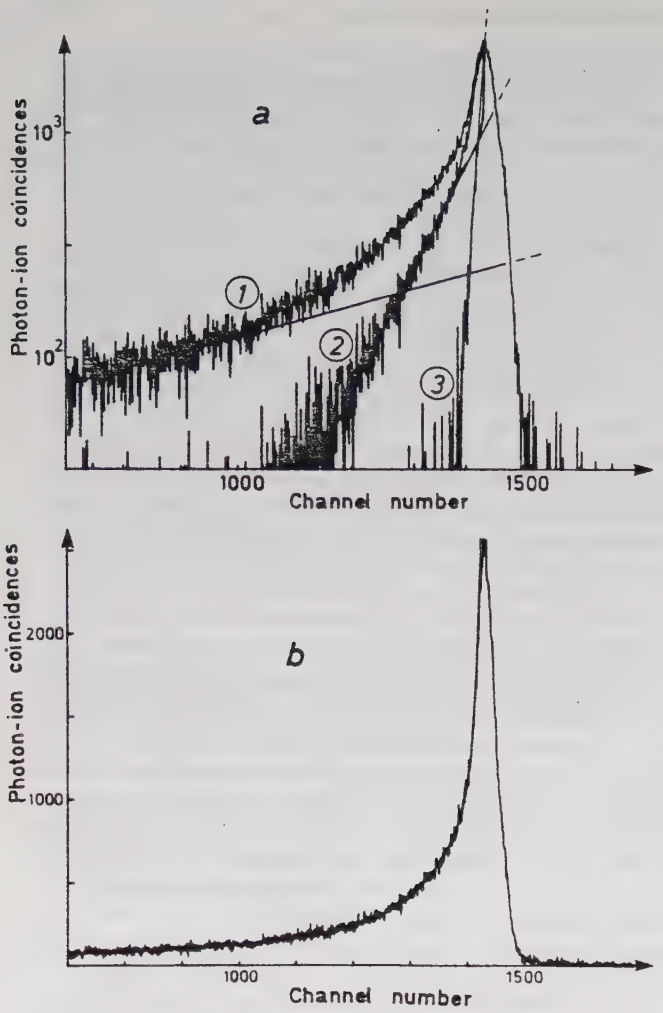


FIG. 3. Cl–C≡C–H*; He I excitation: photoion–photon coincidences. Time scale is 5 ns/channel. (a) *Curve* 1 is the experimental curve, the latter part of which is fitted to an exponential (time constant $\tau_3 = 3127$ ns); *Curve* 2 is obtained by subtraction of $\exp-t/\tau_3$ from curve 1 and a time constant $\tau_2 = 446$ ns is obtained as previously; *Curve* 3 results from subtraction of $\exp-t/\tau_2$ from curve 2, yielding an approximate time constant (see text) $\tau_1 = 57$ ns. (b) The same photoion–photon coincidence curve as in Fig. 3(a) fitted to the sum $\exp-t/\tau_1 + \exp-t/\tau_2 + \exp-t/\tau_3$.

in this type of experiment as can be seen in unpublished measurements over 5 μs time range.

Fluorescence decay of Cl–C≡C–D* also appeared to be triexponential in the photon excitation experiments but sample material was insufficient to enable us to determine even an approximate value for τ_3.

The τ_1, τ_2, and A_1/A_2 values are given in Table I. Uncertainties are about 10% in τ_2 and about 20% in A_1/A_2. The principal difference between Cl–C≡C–H* and Cl–C≡C–D* is in the relative amplitudes A_1/A_2 whose average values for the He I and Ne I excitation are 28 and 51, respectively (Table I).

b. Cl–C≡C–Cl.* For Cl–C≡C–Cl*, the fluorescence decay curve can be fitted to a biexponential expression. The time constant for the first component was not well determined in the photon excitation experiments because the existence of three isotopic species reduces the time resolution of the photon–ion coincidences. However, a sufficiently precise value was obtained in the electron beam experiments (Table I). The second component has a small relative amplitude and has a decay constant τ_2 an order of magnitude greater than for the monochloroacetylene ions. Consequently, the precision in the value $\tau_2 = 5000$ ns is not very high for Cl–C≡C–Cl*. Further examination of the recordings in the electron beam excitation work showed that the previously reported value[3] $\tau_2 = 1100 \pm 200$ ns was underestimated and that the values reported here for the photon excitation experiments are more valid.

2. *Fluorescence quantum yields*

Fluorescence *quantum yield* measurements are made by first determining the fluorescence efficiency η, which is the ratio of the number of fluorescence photons emitted to the total number of photoions over a given time interval. The method used is described in Ref. 10. The quantum yield of emission $\phi_F(j)$ from the particular jth state of the ion is given by the ratio $\phi_F(j) = \eta f_j^{-1}$ where f_j is the branching ratio for forming the jth electronic state of the ion. f_j is obtained from the photoelectron spectrum taken with the same excitation source as that used to form the photoions in the coincidence experiment. The determination of instrumental factors, and the calibration procedure with $N_2^+ \tilde{B}^2\Sigma_u^+ - \tilde{X}^2\Sigma_g^+$ emission (which has unit fluorescence quantum yield), are described elsewhere.[8,10] We also corrected the total number of photoions for the small dependence of ion detection efficiency on the mass of the parent and fragment ions produced by photon excitation.

The relevant He I photoelectron spectra shown in Figs. 4 and 5 were taken at a 90° selection angle.[2,3] These spectra have been corrected by subtracting the background signal and then dividing the electron count rate by the electron kinetic energy.[10] Branching ratios

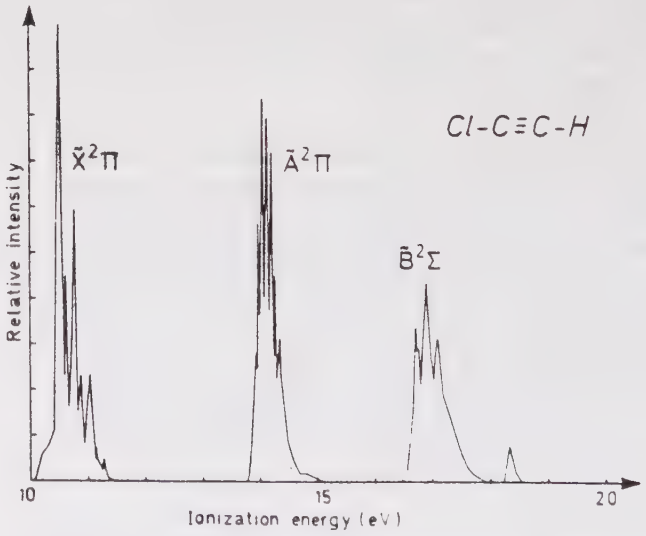


FIG. 4. He I photoelectron spectrum of Cl–C≡C–H* corrected as discussed in text.

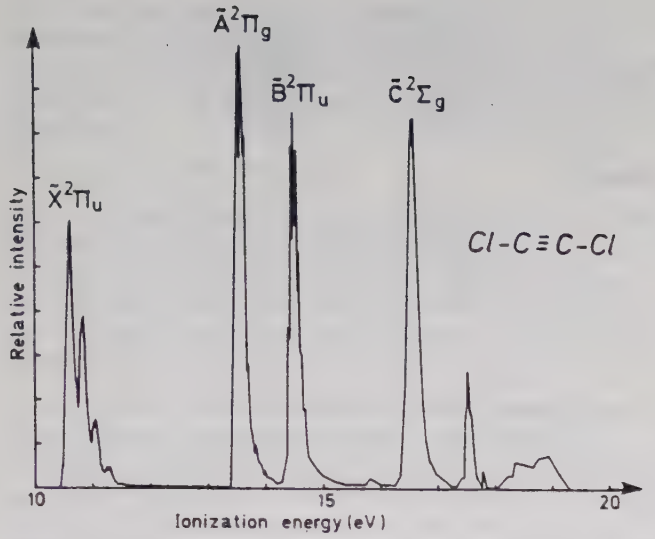


FIG. 5. HeI photoelectron spectrum of Cl–C≡C–Cl corrected as discussed in text.

given in Table II for formation of the $\tilde{A}^2\Pi_{(g)}$ states with HeI excitation were determined with an uncertainty of $\leq 10\%$ and are corrected for anisotropy of electron ejection using data obtained at two selection angles, 90° and 25°. A much greater uncertainty arose in determining the branching ratios in the case of NeI excitation since this photon energy corresponds to a PES band energy for both mono- and dichloroacetylene. We therefore only give in Table II the quantum yields as measured for HeI excitation.

The longest observation time of the fluorescence, t^{obs}_{max}, is about 4 μs with the 13 V/cm ion draw-out field. Since the longest decay components have time constants of this order of magnitude, the measured quantum yield provides a lower bound to the true total fluorescence quantum yield. In Table II, we report the quantum yields $\phi_F(1)$, $\phi_F(2)$, and $\phi_F(3)$ derived for each separate decay component τ_1, τ_2, and τ_3. It should be noted that we observed no pressure effect on the fluorescence efficiencies, and therefore on ϕ_F, over the background pressure range 5×10^{-7} to 2×10^{-5} Torr, corresponding to beam pressures 2.5×10^{-5}–10^{-3} Torr. The results given in Tables I and II were obtained with beam pressures $\sim10^{-4}$ Torr.

The measured fluorescence quantum yields $\phi_F(1)$ and $\phi_F(2)$ for Cl–C≡C–H* and $\phi_F(1)$ for Cl–C≡C–Cl* have absolute uncertainties of 20%, of which about one-half is due to uncertainties in determining the fluorescence efficiencies η_F[10] and the rest to uncertainties in estimating the branching ratios $f_{\tilde{A}}$. Large uncertainties in ϕ_F are associated with the longest emission component for each ion. This is due to the limited time ($t^{obs}_{max}=4$ μs) during which the ions are within our observation volume, so that their emitted photons are no longer counted after this time. To obtain an estimate of this "missed" contribution to ϕ_F, we extrapolate the fluorescence decay curve associated with the last component observed in the multiexponential emission. For Cl–C≡C–H*, for example, we assume that $A_3 e^{-t/\tau_3}$ can be extended to $t=\infty$; this changes $\phi_F(3)$ from 0.26 (Table II) to ~0.42, giving an upper bound $\phi_F(1+2+3)\sim0.85$. Similar estimations cannot be made for Cl–C≡C–D* due to insufficient information on the third emission component. The estimation $\phi_F(1+2)\sim0.42$ for Cl–C≡C–Cl*, extrapolated to $t=\infty$, has a possibly greater error than for the monochloroacetylene ion because the longest lived component has a larger uncertainty.

The question arises as to whether the true fluorescence quantum yield ϕ_F^{true}[$=\phi_F(1+2+\cdots)$ for $t^{obs}_{max}=\infty$] can be as great as unity. Certainly for the monochloroacetylene ion, our error limits allow this possibility. For Cl–C≡C–Cl*, an upper bound of $\phi_F^{true}=1$ would require that $\tau_2\sim15$ μs (we find $\tau_2\sim5$ μs) or that there are further weak components with long decay constants. Further investigation of this point is hindered by the limitation $t^{obs}_{max}=4$ μs and the small amplitude of the second component; we therefore cannot entirely exclude the possibility of $\phi_F^{true}=1$ in this case.

However, it should also be noted that for elapsed times $t\sim10^{-3}$ s and possibly for shorter times, infrared radiative decay, corresponding to transitions between high vibrational levels of D_0 (and possibly other processes, see later, Sec. IV), can become competitive with the visible fluorescence process monitored in our experiment. This implies that when there exist long-lived fluorescence components whose lifetimes are greater than 1 μs–1 ms the $t=\infty$ extrapolated fluorescence quantum yields will fall short of unity.

Conversely, we will see that if $\phi_F^{true}=1$, this excludes particular relaxation pathways which have radiative (IR) or intermolecular character.

III. THEORETICAL MODELING

A. Preliminary remarks

The observation of multiexponential fluorescence decay for Cl–C≡C–H* and Cl–C≡C–Cl* is not an artifact

TABLE II. Emission efficiencies η_F, branching ratios $f_{\tilde{A}}$, and quantum yields ϕ_F of chloroacteylene ions. HeI excitation. (1), (2), and (3) refer to the successive exponential components of the emission decay. For error limits see text.

	Cl–C≡C–H*	Cl–C≡C–D*	Cl–C≡C–Cl*
$\eta_F(1)\times10^2$	6.8	6.5	3.9
$\eta_F(2)\times10^2$	6.5	3.7	2.8
$\eta_F(3)\times10^2$	8.1	?	···
$f_{\tilde{A}}$	0.31	0.31	0.28
$\phi_F(1)$	0.22	0.21	0.14
$\phi_F(2)$	0.21	0.12	0.10 (0.28)[a]
$\phi_F(3)$	0.26 (0.42)[a]	?	···
$\phi_F(1+2+3)$	0.69 (0.85)[a]	?	0.24 (0.42)[a]

[a]Value obtained when longest time component is extrapolated from $t^{obs}_{max}=4$ μs to ∞ (see text).

of the electron beam technique[2,3] or of the HeI and NeI photon excitation since the same decay patterns are observed in both experiments. Furthermore, at least in the monochloroacetylene ions, the long component cannot be due to cascading from electronic excited states lying higher than the $\tilde{A}\,^2\Pi$ state (see Sec. IIA).

The photoelectron spectra (Figs. 4 and 5) show that for both mono- and dichloroacetylene ions, the $\tilde{X}$, $\tilde{A}$, and $\tilde{B}$ electronic states are well separated in energy and have no overlapping PES bands. This indicates that *direct* excitation of high vibrational levels of the $\tilde{X}$ state isoenergetic with the emitting $\tilde{A}$ state is not possible (for Franck–Condon reasons) in either the mono- or dichloroacetylene ions formed by HeI or NeI photons.

Our principal aim in this section is to discuss a simple theoretical model for the radiative and nonradiative mechanisms operative in causing multiexponential emissions and (possibly) less-than-unity fluorescence quantum yields in small molecular ions such as monochloroacetylene and dichloroacetylene. We also wish to interpret the isotopic effect on fluorescence quantum yields in monochloroacetylene and the effects observed on fluorescence quantum yields and decay patterns when the hydrogen is replaced by a chlorine atom. Our discussion will, in the first instance, be concerned with data obtained over $t_{\max}^{\text{obs}} = 4\ \mu\text{s}$, and limited to the biexponential fluorescence decays whose characteristic times are τ_1 and τ_2.

Consistent with the low pressure gas phase conditions of our experiments, we begin by assuming that intermolecular effects can be neglected. Indeed, as we consider later, unless the collisional cross sections exceed their gas kinetic values by many orders of magnitude, the ions are effectively isolated during the dynamical time scales of interest.

In our theoretical treatment, we will replace the coupled states of the ions by an idealized scheme which allows an analytical treatment of the observable emission properties. In Sec. IV, we apply this model to the measured data for each of the three ions studied, thereby deriving approximate values for the densities of states, interaction energies and level widths. The consistency of the results in relation to properties of the three ions, and correlations between them, is then discussed.

B. Basics: Radiationless transitions in the strong coupling limit

Only two electronic states are involved in the radiationless transition processes revealed by our experiments: the first excited state $\tilde{A}\,^2\Pi_{(g)}$ and the ground state $\tilde{X}\,^2\Pi_{(u)}$ to which it is radiatively coupled. We label these states $|S\rangle = |\tilde{A}\,^2\Pi_{(g)}\rangle$ and $|L\rangle = |\tilde{X}\,^2\Pi_{(u)}\rangle$, respectively. Isoenergetic with $|s\rangle$ is a manifold of vibrationally excited levels $\{|l\rangle\}$ belonging to the ground electronic state (Fig. 6). $|s\rangle$ and $\{|l\rangle\}$ are coupled via matrix elements $\{v_{sl}\}$ of the nuclear kinetic energy, to form the "quasimolecular (ion) eigenstates"[11] $\{|\psi_n\rangle\}$:

$$|\psi_n\rangle = \alpha_n|s\rangle + \sum_l \beta_n^l|l\rangle\ . \tag{3.1}$$

We may divide up the $\{|l\rangle\}$ manifold into two classes of states [cf. Ref. 1(b)], $\{|l\rangle\} = \{|l_c, l_d\rangle\}$, where $\{|l_c\rangle\}$ are coupled to $|s\rangle$ via matrix elements $\{v_{sc}\}$ and $\{|l_d\rangle\}$ are coupled to $|s\rangle$ via $\{v_{sd}\}$. The $\{|l_c\rangle\}$ form a nondissipative set of states with respect to $|s\rangle$. For example, the $|s\rangle$ and $\{|l_c\rangle\}$ states cannot be observed independently since the hypothetical recurrence times between them are very short. This is similar to the small molecule limit. On the other hand, the $\{|l_d\rangle\}$ states can be dissipative with respect to $|s\rangle$; their number can be large enough to form a quasicontinuum of states similar to the situation in the statistical limit. The intermediate case therefore exhibits characteristics of both limiting cases. Interaction between $\{|l\rangle\}$ states, whether of the $\{|l_c\rangle\}$ or $\{|l_d\rangle\}$ variety, via anharmonic couplings is neglected here, but may be of some importance, as is discussed later.

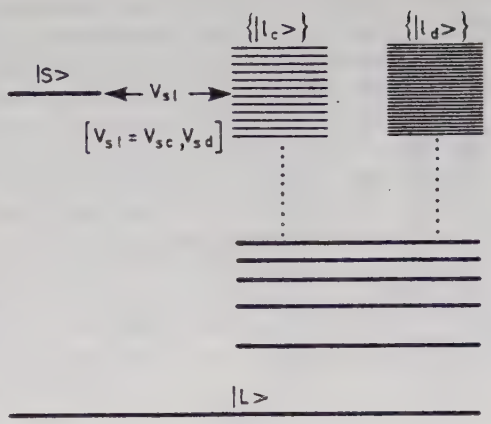


FIG. 6. Intermediate case of nonradiative transition theory: Zero-order states and couplings. See text for meaning of symbols.

Photoionization of the neutral molecule leads to excited molecular ions whose wave functions are superpositions of the $\{|\psi_n\rangle\}$. Since the $\{|l\rangle\}$ do not carry $\tilde{A}$–$\tilde{X}$ oscillator strength, coherent excitation of all $|\psi_n\rangle$ for which $\alpha_n \neq 0$ leads[11] to formation of the molecular ion in its nonstationary state $|s\rangle$.

From $|\psi(t=0)\rangle = |s\rangle$ and the coupling scheme specified below we want to solve for $|\psi(t)\rangle$, the state of the system at arbitrary time t. In particular we need to determine the emission characteristics of the excited ion. To accomplish this it is useful to employ the effective Hamiltonian formalism,[11] according to which the effects of real and quasicontinua appear only via pure imaginary contributions to the discrete state ($|s\rangle$ and $\{|l\rangle\}$) energies. More explicitly, consider the effective Hamiltonian defined by

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \begin{bmatrix} E_s - \frac{1}{2}i\gamma_s \cdots v_{sc} \cdots \\ v_{sc} \\ \vdots \qquad\qquad E_l - \frac{1}{2}i\gamma_l \\ \vdots \end{bmatrix} \tag{3.2}$$

Here E_s and $\{E_l\}$ denote the energies of the zero-order states $|s\rangle$ and $\{|l_c\rangle\}$, v_{sc} is the already mentioned $|s\rangle - |l_c\rangle$ coupling, and γ_s and $\{\gamma_l\}$ are the level widths of the $|s\rangle$ and $\{|l_c\rangle\}$. The damping matrix[1] $\boldsymbol{\gamma}$ has been assumed diagonal here, and we have yet to specify the chemical/physical bases for the $|s\rangle$ and $\{|l_c\rangle\}$ decay rates.

Note that the only $|l\rangle$ states considered explicitly in the effective Hamiltonian formalism are those $\{|l_c\rangle\}$ which are strongly coupled to $|s\rangle$. The width decay rate $l_l=\gamma_l/\hbar$ of the lth such state is a sum of several contributions:

$$k_l=\gamma_l/\hbar=k_l^{\rm rad}+k_l^{\rm coll}P+k_l^{\rm ar}\ . \tag{3.2'}$$

$k_l^{\rm rad}$ is the reciprocal of the IR radiative lifetime for the lth vibrationally excited electronic-ground-state level $|l_c\rangle$; $k_l^{\rm coll}P$ is the collisional deactivation rate at pressure P; and $k_l^{\rm ar}$ is the intramolecular nonradiative decay rate. $k_s=\gamma_s/\hbar$ can be written as a similar sum of contributions [see Eq. (4.1) below].

As discussed in detail elsewhere,[11,12] the complex eigenvalues and eigenvectors of $H_{\rm eff}$ lead directly to $|\langle s|\psi(t)\rangle|^2$, the probability of finding the system in state $|s\rangle$ at time t (given that it was there initially). Furthermore, it follows that the time resolved emission intensity and the fluorescence quantum yield are given by (recall that the $\{|l\rangle\}$ carry no oscillator strength)

$$P_{\rm emiss}(t)=k_s^{\rm rad}|\langle s|\psi(t)\rangle|^2\ , \tag{3.3}$$

$$\phi_{\rm emiss}=\int_0^\infty P_{\rm emiss}(t)\,dt\ . \tag{3.4}$$

Emission dynamics in the above described effective Hamiltonian formalism have been treated analytically in two interesting limits. Tric and co-workers[13] have concentrated on the "strong coupling" case according to which the average interaction v_{sc} greatly exceeds the average spacing between successive l_c levels, $\epsilon_l\equiv\rho_l^{-1}$. The opposite, "weak coupling," limit, on the other hand, has been discussed in detail by Nitzan, Jortner, and Rentzepis[14] (who have also treated the strong coupling case). In analyzing our present data we shall argue that the strong coupling case is appropriate, i.e., that it leads to a consistent interpretation of the fluorescence characteristics. A weak coupling analysis was found to be grossly incompatible with the results of the chloroacetylene cation experiments. More explicitly, it was found that the weak coupling version of Relations (3.6)–(3.9) below *does not have any solution* for experimentally observed values of A_2/A_1, τ_1, τ_2, and $\phi_F(1+2)$.

For the case where v_{sc} and ϵ_l are sufficiently slowly varying functions of l, and $|\gamma_s-\gamma_l|\ll\Delta\equiv 2\pi v_{sc}^2\rho_l$, Lahmani *et al.*[13] have shown that the strong coupling limit can be described to a good approximation by simple analytical expressions for the fluorescence intensity and quantum yield. In particular, for a two component emission

$$P_{\rm emiss}(t)=[A_1\exp(-t/\tau_1)+A_2\exp(-t/\tau_2)]\,k_s^{\rm rad}/(A_1+A_2)\ , \tag{3.5}$$

where τ_1 and τ_2 are respectively the short and long emission decay constants,

$$A_2/A_1=1/[2(N+1)]\ , \tag{3.6}$$

$$1/\tau_1=\Delta/\hbar+k_s\ , \tag{3.7}$$

and

$$\frac{1}{\tau_2}=\frac{1}{2(N+1)}k_s+\left(1-\frac{1}{2(N+1)}\right)k_l\ . \tag{3.8}$$

TABLE III. Chloroacetylene ions: parameters derived from strong coupling intermediate case model of radiationless transitions.

Parameter[a]	Cl–C≡C–H$^+$	Cl–C≡C–D$^+$	Cl–C≡C–Cl$^+$
N	13	24.5	99
ρ_l (States per cm^{-1})	2.8×10^4	5.2×10^4	15.5×10^4
v_{sc} (cm^{-1})	4×10^{-5}	3×10^{-5}	2×10^{-5}
k_s (s^{-1})	14×10^6	12.7×10^6	11×10^6
k_l (s^{-1})	1.8×10^6	1.8×10^6	1.5×10^5
k_s^{-1} (ns)	74	79	93
k_l^{-1} (ns)	547	558	6820

[a]See text for meaning of parameters.

Here

$$N=\pi(\Delta/2)\rho_l=\frac{\pi\Delta/2}{\epsilon_l}=\pi^2(v_{sc}/\epsilon_l)^2\gg1 \tag{3.9}$$

is π times the number of states contained in the approximately Lorentzian distribution of $|s\rangle$ in $|\psi_n\rangle$, i.e., N is π times the number of $\{|l_c\rangle\}$ states effectively coupled to $|s\rangle$. Alternatively, N/π can be interpreted as the number of states ψ_n—see Eq. (3.1)—which contain a significant weight $|\alpha_n|^2$ of $|s\rangle$. Recall that $\Delta=2\pi v_{sc}^2\rho_l$ is the width of the distribution $|\alpha_n|^2$ vs n, i.e., the energy spread of the $|s\rangle$ containing $|\psi_n\rangle$'s; it measures the extent to which the oscillator strength is spread out over the molecular eigenstates. For $\gamma_l\approx\gamma_s$ and $\Delta\gg\gamma_s$, the fast decay rate $\tau_1^{-1}\approx\Delta/\hbar$ can be associated directly with the "dephasing" of the states $\{|\psi_n\rangle\}$ whose initial superposition defines the optically prepared $|S\rangle$. The longer (slow) component in the fluorescence intensity is characterized by the "incoherent" decay rate $\gamma_l/\hbar\approx\tau_2^{-1}$. Finally, the integrated intensity, or emission quantum yield (for the first two decay components) is given by

$$\int_0^\infty P_{\rm emiss}(t)\,dt=\phi_{\rm emiss}=\left(\frac{A_1\tau_1+A_2\tau_2}{A_1+A_2}\right)k_s^{\rm rad}\ . \tag{3.10}$$

Note that the key parameters in Eqs. (3.5)–(3.10) are the number of strongly coupled states, N/π, and the average level spacing ϵ_l. In the case of *large* enough molecules ϵ_l is small enough for $v_{sc}\gg\epsilon_l$ to be satisfied so strongly that $[1/2(N+1)]\approx0$; thus only the short emission component is observed, with the familiar decay rate $\Delta/\hbar$. For *small* molecules, on the other hand, ϵ_l is so big that if $v_{sc}\gg\epsilon_l$ then $|s\rangle$ cannot be the initial state, since it is impossible to excite coherently all those $|\psi_n\rangle$'s which have some $|s\rangle$ in them (they are too widely separated in energy). For *intermediate*-sized molecules, $1/2(N+1)$ is large enough, and Δ small enough, so that both decay components contribute significantly to the measured emission.

It should also be noted that the theoretical treatment by Lahmani *et al.*[13] of the strong coupling intermediate case predicts a two-component decay only for certain values of γ_s, γ_l, v, ρ, and N, and a three- (or more-) component decay for others. Our results (discussed in Sec. IV and tabulated in Table III) show that a three-component decay *is* observed for the monochloroacetylene ion, whereas for the dichloroacetylene ion we record only two exponential components on our observational time scale. (The lifetime value $\tau_3=3100$ ns and relative amplitude $A_3/A_1\approx1/100$ observed for

$Cl-C\equiv C-H^+$ are comparable to the $\tau_2 = 5000$ ns and $A_2/A_1 \approx 1/200$ found for $Cl-C\equiv C-Cl^+$.) We shall analyze the data for *all* the molecular ions, however, in terms of only *two* components; this corresponds to our dividing the l levels into only two groups ("c" and "d"). Further partitioning, and the associated new long-time components in the emission decay, would not affect qualitatively the present discussion. Since the ratio A_{l+1}/A_l is small compared to unity, the inclusion of these additional features will only have small quantitative effects on the rate constants determined in the analysis which follows.

IV. APPLICATIONS OF THE MODEL AND DISCUSSION

We have used Eqs. (3.5)–(3.10) and the data reported earlier for τ_1, τ_2, and A_1/A_2 (Table I) and $\phi_{\text{emiss}} \equiv \phi_F(1+2)$ (Table II) to derive values of v_{sc} and ρ_l (or equivalently N and Δ), and k_s and k_l. In doing so, we have assumed $k_s = k_s^r$, as justified later. The results are given in Table III. [The τ_1 values used in these determinations are those of column 3 (electron excitation) of Table I.]

A. Density of the $\{|l_c\rangle\}$ states

Let us first consider the derived value for ρ_l, the average density of strongly coupled high vibrational levels of the ground state $\tilde{X}\,^2\Pi_{(u)}$ in the energy region (≈ 26 660 cm^{-1} for $Cl-C\equiv C-H^+$, ≈ 26 900 for $Cl-C\equiv C-Cl^+$) of the $\tilde{A}\,^2\Pi_{(g)}$ state. It is straightforward to compute an independent value of the density of the total number of $\{|l\rangle\}$ states using the harmonic approximation to describe the vibrational levels, and assuming that the ground state ion frequencies, when unknown, are the same as those for the corresponding neutral species. The latter is an adequate assumption judging from the vibrational frequencies appearing in the ion ground state photoelectron spectrum band[4,5]; the PES (e.g., Figs. 4 and 5) indicate that the ion ground states are linear, as are the neutral molecules, and that there is relatively little geometrical change in going from the neutral to the ion. Haarhoff's approximation[15] to the harmonic density of states, using known ion[4,5] and neutral vibrational frequencies,[16,17] leads to the following values (ρ_l^H): $\rho_l^H \approx 5.8\times10^3/cm^{-1}$ for $Cl-C\equiv C-H^+$ and $\approx 13.2\times10^3/cm^{-1}$ for $Cl-C\equiv C-D^+$ at $E_s = 26\,660$ cm^{-1}; $\rho_l^H \approx 323\times10^3$ cm^{-1} for $Cl-C\equiv C-Cl^+$ at $E_s = 26\,900$ cm^{-1}. These estimates are already in order-of-magnitude agreement with the derived values of ρ_l, given in Table III, and would certainly be increased if anharmonicity were taken into account.

The increase in the derived value of ρ_l, at approximately the same E_s, in going from $Cl-C\equiv C-H^+$ to $Cl-C\equiv C-D^+$ to $Cl-C\equiv C-Cl^+$ is as expected from the successive lowering, in that order, of many of the vibrational frequencies; this is shown also by the results of the Haarhoff (H)-type calculations of ρ_l. However, although the twofold increase in ρ_l in going from $Cl-C\equiv C-H^+$ to $Cl-C\equiv C-D^+$ is matched by the Haarhoff calculations, the latter might lead one to expect a much greater increase in ρ_l for $Cl-C\equiv C-Cl^+$ than that determined. The following discussion seeks to interpret this apparent discrepancy.

The ratio (ρ_l/ρ_l^H) of the experimentally derived ρ_l values of Table III to those calculated on the basis of the Haarhoff formula, ρ_l^H, are 4.8, 4.2, and 0.5 for $Cl-C\equiv C-H^+$, $Cl-C\equiv C-D^+$, and $Cl-C\equiv C-Cl^+$, respectively. Anharmonicity discrepancies might be expected to be greatest for $Cl-C\equiv C-Cl^+$ which has the smallest vibrational frequencies; but the ρ_l/ρ_l^H ratio goes in the opposite direction. We suggest that the *decrease* by a factor of more than 8 in ρ_l/ρ_l^H in going from the mono- to the dichloroacetylene ion reflects the operation of symmetry rules. In particular, the existence of a center of symmetry in the latter ion decreases the number of $\{l\}$ states available for vibronic coupling to $|s\rangle$.

The number N/π of strongly coupled states $\{l_c\}$ is relatively small. In fact a value of $N = 13$ as found in $Cl-C\equiv C-H^+$ would appear to imply the existence of recurrences or "quantum beats." But in any real molecular system the energy levels are sufficiently irregularly spaced so that these interference effects are smoothed out. Delory and Tric[18] and Gelbart *et al.*[19] have shown from numerical studies that recurrences are effectively destroyed as soon as the root mean square fluctuation in level spacing exceeds $1/N$ times the average value $\bar{\epsilon}_l$.

B. Coupling strengths v_{sc}

The values of v_{sc} represent the average coupling strengths between $|s\rangle$ and the $\{|l_c\rangle\}$ manifold. At present, there are no reliable ways of obtaining independent estimates of v_{sc}. We believe that $v_{sc} \approx 10^{-4}$–10^{-5} cm^{-1} is a reasonable nonradiative coupling energy for vibronic states of the same spin multiplicity in species the size of $Cl-C\equiv C-H^+$ and $Cl-C\equiv C-Cl^+$. Realistic *ab initio* estimates of v_{sc}'s between like-spin states are available in the case of H_2CO,[20] say, and there they are typically on the order of 10^{-3}–10^{-5} cm^{-1}. The decrease in the average coupling strength v_{sc} in going from $Cl-C\equiv C-H^+$ to $Cl-C\equiv C-D^+$ to $Cl-C\equiv C-Cl^+$ might simply correspond to a decrease in Franck–Condon factors as ω_{CX} is lowered, although a more detailed comparison between the mono- and dichloroacetylene ion values of v_{sc} is not possible since we do not know to what extent the purely electronic part of v_{sl} (assuming that one can factorize v_{sc} into the product of electronic and vibrational factors) is modified by the presence of the second chlorine atom.

C. k_s and k_l

In interpreting the inferred value of k_s, recall that k_s can be written in the form

$$k_s = k_s^{\text{rad}} + k_s^{\text{coll}}P + k_s^{\text{ar}} . \tag{4.1}$$

At the pressures estimated for the molecular beam, $k_s^{\text{coll}}P$ is expected (see below) to make a negligible contribution to $k_s \approx 10^7$ sec^{-1}; there is virtually no way the excited electronic state can be collisionally quenched at a rate which would be many orders of magnitude greater than gas kinetic. Similarly, k_s^{ar} would have to involve nonradiative decay to the weakly coupled manifold $\{|l_d\rangle\}$, since the effects of $|s\rangle - |l_c\rangle$ coupling have already been included in Δ, and no dissociation is possible. But recall that for the monochloroacetylene ion we found $\rho_l \approx \rho_l^H$(total), i.e., no l_d states are "left over" to form a

dissipative channel for $|s\rangle$. Thus it appears that $k_s \approx k_s^{rad} \approx 10^7$ sec^{-1}, a reasonable value for the radiative decay rate of the electronically excited ion. If, however, as might be the case (see later), the real density of states $\rho_l^{"real"}$(total) is greater than ρ_l^H(total), $|s\rangle - \{|l_d\rangle\}$ coupling could lead to a nonzero k_s^{ar} similar to the large molecule statistical case.

Because of the possible sparseness of the $\{|l_d\rangle\}$ states we did indeed attempt to interpret the results with an assumed value $k_l = 0$. This implies that τ_2^{-1} arises solely from the $k_s/2(N+1)$ term in Eq. (3.8). From Eqs. (3.5)–(3.10) we derive values of $k_s = 62.2\times10^6$ s^{-1}, $k_s^r = 14\times10^6$ s^{-1} (Cl–C≡C–H*), $k_s = 103.2\times10^6$ s^{-1}, $k_s^r = 12.7\times10^6$ s^{-1} (Cl–C≡C–D*) and $k_s = 40\times10^6$ s^{-1}, $k_s^r = 11\times10^6$ s^{-1} (Cl–C≡C–Cl*). This implies that k_s^{ar} has values 48×10^6 s^{-1}, 91×10^6 s^{-1}, and 29×10^6 s^{-1} for the three ions respectively. ($k_s^{ar} \neq 0$ also implies that there is an adequate density of $\{|l_d\rangle\}$ states for $|s\rangle - \{|l_d\rangle\}$ coupling.) However, one expects k_s^{ar} to *decrease* rather than increase on deuteration of the monochloroacetylene ion since the Franck–Condon factors in v_{sd} would then diminish in value. This militates against the hypothesis $k_l = 0$, which we abandon henceforward.

We will now discuss possible interpretations of k_l rates of the order of 10^5–10^6 s^{-1} (Table III). We emphasize again that the k_l rates are the decay rates of the strongly coupled states $\{l_c\}$, so that here $k_l \equiv k_{lc}$. The various relaxation mechanisms that could account for these decay rates are detailed below.

D. Relaxation mechanisms

Since $\{l\}$ are high vibrational levels of the ground state, lying below any dissociation continuum, the relaxation processes are limited to intramolecular vibrational relaxation, collisional deactivation, and infrared (vibrational) emission [see Eq. (3.2′)]. Whether one, two, or three of these pathways are significantly operative must be considered in the light of whether ϕ_F^{true} is less than or equal to unity.

1. *Intramolecular vibrational relaxation*

Consider the possibility of intramolecular vibrational relaxation (IVR) in the ground electronic state of the ion. The $|l_c\rangle$ levels are closely spaced ($\rho_l > 10^4$/cm^{-1}) at $E \approx 26\,000$ cm^{-1}. The anharmonic couplings $v_{ll'}$ which mix these states are expected to fluctuate strongly. In fact, Tric has shown that an important parameter in determining the rate of vibrational redistribution is the variance of the anharmonic coupling constants.[21] While next to nothing is known about the signs and magnitudes of these interactions it is quite reasonable to suppose that the root-mean-square value of $v_{ll'}$ exceeds the average level spacing ($\rho_l^{-1} < 10^{-4}$ cm^{-1}). In the water (H_2O)[22] and formaldehyde (H_2CO)[20] molecules, for example, the size of the anharmonic couplings of hot ground-state levels begins to exceed their mean spacing at thresholds as low as 15–25 000 cm^{-1}.

The proper way to proceed in the present case is to add real, off diagonal contributions to the effective Hamiltonian matrix displayed in Eq. (3.2), the $l - l'$ zeroes being replaced by the anharmonic couplings $v_{ll'}$.

But coupling the vibrational motions in this way will not change significantly the effective density of states with which $|s\rangle$ interacts. More explicitly, prediagonalization of all but the first row and column of (3.2) leads to a new set of states $\{|\bar{l}_c\rangle\}$. Expressing H in the basis $|s\rangle$, $\{|\bar{l}_c\rangle\}$ leads again to an effective Hamiltonian matrix with zeroes everywhere but along the diagonal and in the first row and column. The E_l's, γ_l's, and v_{sl}'s now appear as overbarred quantities. But because of the fluctuations in the original $\{v_{sc}\}$ and $\{v_{ll'}\}$, the new $\bar{v}_{sc}$'s will have essentially the same mean square value; similarly, $\bar{\rho}_l \approx \rho_l$.

In principle, it is still possible for intramolecular vibrational relaxation to enhance significantly the overall relaxation of $|s\rangle$. As discussed above, this cannot follow from coupling of the $|l_c\rangle$ states amongst themselves. Instead it is necessary to treat the additional manifold of states $\{|l_d\rangle\}$. Each l_c level can acquire a width k_l^{ar} by coupling to the $\{|l_d\rangle\}$. But, as mentioned earlier when we discussed the possibility of a similar contribution to k_s, our $\rho_l \approx \rho_l^H$(total) result for the monochloroacetylene suggests that all of the vibrationally excited ground-electronic-state levels are already included in $\{|l_c\rangle\}$, with nothing left over for $\{|l_d\rangle\}$. It is possible of course that ρ^{real}(total) $\gg \rho_l^H$(total) so that ρ_l inferred from the data via (3.6)–(3.8) is $\ll \rho^{real}$(total), thereby allowing for a significant k_l^{ar} contribution. Indeed we expect ρ^{real} to exceed $\rho^H(E = E_{D_1})$ since "diagonal" ("bond") anharmonicity is known to increase densities of vibrational states. Also, we calculated ρ^H at $E = E_{D_1}$, i.e., at the origin of the first excited electronic state, whereas many molecular ions are formed with excess vibrational energy in D_1.

Consider now the implications if the true fluorescence quantum yield is unity. Some of the derived parameter values in Table III would then change, but by not more than a factor of two. Total recurrence of the $\{|l\rangle\}$ to the $|s\rangle$ state would occur and, furthermore, the multiple decay pattern can be accounted for by intramolecular vibrational relaxation alone. If $\phi_F^{true} < 1$, on the other hand, we must introduce other possible relaxation paths.

2. *Collisional deactivation*

Let us consider, for example, the possibility of interpreting $k_l \approx 10^5$–10^6 s^{-1} by means of collisional deactivation of the hot l levels. Assuming thermal equilibrium ($T = 293$ K) and a pressure of $\approx 10^{-4}$ Torr in the beam, this would imply a Cl–C≡C–H*/Cl–C≡C–H cross section of 10^5 Å^2! Even with the long-range ion–dipole forces operative in this case, such a huge cross section appears quite unreasonable. Furthermore, no change in emission characteristics was observed when we varied background pressure in the beam. This suggests that collisional effects are not important, or that they are *so* important that we are already in the saturation limit—but again this is unlikely because of the huge cross sections that would be required.

3. *Infrared emission*

Finally, we treat the emission decay rates associated with the $\{l\}$ levels, noting that since radiative transitions

undergone by these levels fall perforce in the infrared they are not detected in our experiments.

The only infrared emissions whose rates have been measured directly are those associated with the low lying vibrational levels of small neutral species. Characteristically these lifetimes are on the order of msec or greater. But from harmonic oscillator, linear dipole moment, matrix elements[23]

$$|\langle \chi_{v+1}^{\text{harm}}| \mu^{\text{harm}} \sim Q | \chi_v^{\text{harm}} \rangle|^2 \sim (v+1)\mu_{10}^2$$

we expect $v+1-v$ dipole emission rates to increase significantly with vibrational excitation (v). In fact the increase should be even faster than linear when "nuclear" ($\chi^{\text{harm}} - \chi^{\text{anh}}$) and "electrical" ($\mu^{\text{harm}} - Q + Q^2 + \cdots$) anharmonicities are taken into account. Consider, for example, the case of the diatomic OH radical, for which reliable *ab initio* calculations of both χ^{anh} and $\mu^{\text{nonlinear}}$ have been performed.[24] Here k_v^r increases by almost a factor of 50 as $v=1-10$: both nuclear and electrical anharmonicity contribute significantly to this increase in infrared emission rate.

In a polyatomic species such as our chloroacetylene ions we expect the radiative decay to be enhanced further by the presence of a greater number of emission channels. Instead of having available only the diatomic possibilities $v-v-1, v-2, \ldots$, for example (here v is the degree of excitation of the mode characterizing, say, an $\{l\}$ overtone state), we must include as well all those downward transitions in which there are quantum number changes in the *other* modes. Thus the overall emission decay rates would be increased beyond what is estimated from the anharmonic treatment of a single vibration. Finally, the emission rates of our $|l\rangle$ levels could be enhanced still further by the possibility that dipole moment derivatives (with respect to nuclear displacements) might be considerably larger for charged systems than for the corresponding neutral species. Thus we believe it not unreasonable for the dipole decay rates of the vibrationally hot chloroacetylene ground states to be large, perhaps even as large as 10^5-10^6 s^{-1}. It should also be noted that in the theoretical analysis, the effects of large fluctuations in v_{sc} were not incorporated—these variations can result in a somewhat smaller derived value of k_l, but probably not by a large factor.[25]

The possibility of *simultaneous relaxation paths* of the $\{l\}$ states must also be considered. This will only occur if $\phi_F^{\text{true}} < 1$. We have seen that collisional deactivation is a very unlikely process under our experimental conditions. As to the relative importance of intramolecular nonradiative vibrational relaxation and infrared emission we conclude by noting that if *both* were operative we can obtain a consistent strong-coupling interpretation of the measured emission without needing to invoke infrared decay rates faster than, say, 10^4 s^{-1}, the difference between 10^4 s^{-1} and 10^5-10^6 s^{-1} being accounted for by vibrational energy redistribution occurring in the electronic ground state.

V. CONCLUSION

In the above we have presented a theoretical analysis of the intermediate case of intramolecular radiationless transitions in polyatomic ions. We have provided experimental data on the quantum yields and nonexponential emission characteristics of the chloroacetylene ions in particular, and argued that molecular ions in general offer a fertile new ground for testing strong and weak coupling theories of nonradiative electronic relaxation in the absence of collisions. We have raised some questions worth pursuing further, particularly with regard to effects on the observed fluorescence due to relaxation of vibrationally excited ground-electronic-state levels via the following possible mechanisms:

(1) intramolecular vibrational energy redistribution;

(2) anomalously large collision cross sections;

(3) fast IR radiative decay.

Much further work needs to be done on these and similar ionic species; we are at present pursuing theoretical and experimental studies along these lines.

ACKNOWLEDGMENTS

Gérald Dujardin, Sydney Leach, and Guy Taieb have enjoyed useful discussions with André Tramer and René Voltz, to whom thanks are warmly expressed. John P. Maier thanks the Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung, Project No. 2.212-079 for financial support.

[1]For recent reviews, see (a) P. Avouris, W. M. Gelbart, and M. A. El-Sayed, Chem. Rev. 77, 793 (1977); (b) K. Freed, Topics Appl. Phys. 15, 23 (1976).
[2]M. Allan, E. Kloster-Jensen, and J. P. Maier, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 73, 1406 (1977).
[3]M. Allan, E. Kloster-Jensen, and J. P. Maier, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 73, 1417 (1977).
[4]H. J. Haink, E. Heilbronner, V. Hornung, and E. Kloster-Jensen, Helv. Chim. Acta 53, 1073 (1970).
[5]E. Heilbronner, V. Hornung, and E. Kloster-Jensen, Helv. Chim. Acta 53, 331 (1970).
[6]H. Baumgärtel, E. Kloster-Jensen, W. Lohr, J. P. Maier, H. Ortel, and H. Shenk (unpublished work).
[7]P. Rosmus (private communication to J. P. M.).
[8]J. H. D. Eland, M. Devoret, and S. Leach, Chem. Phys. Lett. 43, 97 (1976).
[9]S. Leach, M. Devoret, and J. H. D. Eland, Chem. Phys. 33, 113 (1978).
[10]G. Dujardin, S. Leach, and G. Taieb, Chem. Phys. 46, 407 (1980).
[11]M. Bixon, J. Jortner, and Y. Dothan, Mol. Phys. 17, 109 (1969).
[12]See discussions in Refs. 1(b) and 11.
[13]F. Lahmani, A. Tramer, and C. Tric, J. Chem. Phys. 60, 4431 (1974); see presentation of this work, in Sec. III.A.4 of A. Tramer and R. Voltz, in *Excited States*, Vol. 4, edited by E. C. Lim (Academic, New York, 1979).
[14]A. Nitzan, J. Jortner, and P. M. Rentzepis, Proc. R. Soc. London Ser. A 327, 367 (1972).
[15]P. C. Haarhoff, Mol. Phys. 7, 101 (1963).
[16]G. R. Hant and M. Kent Wilson, J. Chem. Phys. 34, 1301 (1961).
[17]P. Klaboe, E. Kloster-Jensen, D. H. Christensen, and I.

Johnsen, Spectrochim. Acta A **26**, 1567 (1970).
[18]J. M. Delory and C. Tric, Chem. Phys. **3**, 54 (1974).
[19]W. M. Gelbart, D. F. Heller, and M. L. Elert, Chem. Phys. **7**, 116 (1975).
[20]W. M. Gelbart, M. L. Elert, and D. F. Heller, "Photodissociation of the formaldehyde molecule: Does she or doesn't she?," Chem. Rev. (in press).
[21]C. Tric, Chem. Phys. **14**, 189 (1976).
[22]P. R. Stannard, M. L. Elert, and W. M. Gelbart, "Overtone–combination spectra of AB_2 molecules," J. Chem. Phys. (in press).
[23]E. B. Wilson Jr., J. C. Decius, and P. C. Cross, *Molecular Vibrations* (McGraw-Hill, New York, 1955).
[24]F. H. Mies, J. Mol. Spectrosc. **53**, 150 (1974).
[25]P. Baille, A. W. Yan, and H. O. Pritchard, Mol. Phys. **38**, 333 (1979).

CHAPITRE V

FLUORESCENCE ET TRANSITIONS ELECTRONIQUES NON RADIATIVES DISSOCIATIVES DU CATION DIOXYDE DE SOUFRE SO_2^+

I. INTRODUCTION

Dans ce chapitre V nous étudions le cas des cations formés dans un état électronique excité D_i qui peut se désexciter aussi bien par transition électronique non radiative (TENR) dissociative (fragmentation du cation) que par transition radiative vers l'état électronique fondamental stable du cation (fluorescence du cation).

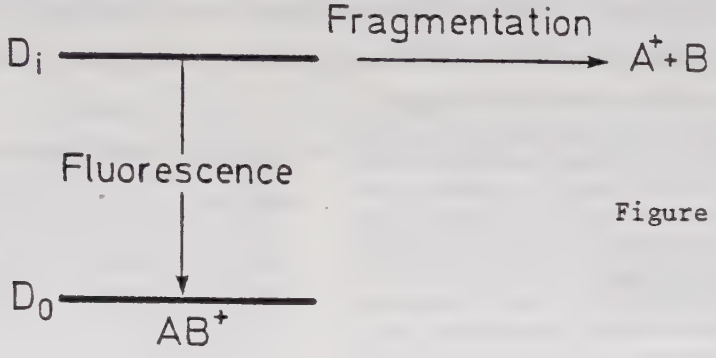


Figure V.1

Dans ce cas on peut étudier la relaxation de l'état électronique excité D_i à la fois par les sondes expérimentales liées à la fluorescence et par les sondes expérimentales liées à la fragmentation (voir chapitre I), alors que pour les TENR intramoléculaires (conversion interne) que nous avons étudiées dans les chapitres précédents on ne peut utiliser que les sondes expérimentales liées à la fluorescence.

Dans la suite de ce chapitre nous étudions le cation dioxyde de soufre SO_2^+. Nous verrons en particulier que les niveaux excités de SO_2^+ pour lesquels il y a compétition entre la fluorescence et la fragmentation sont des niveaux "isolés", c'est-à-dire qu'il y a un couplage direct entre l'état électronique excité initiale et les continuum d'émission et de fragmentation. Au contraire dans le cas statistique, illustré par le cation diméthyldiacétylène $C_6H_6^+$ [1-3], l'état électronique excité pour lequel on a compétition entre la fluorescence et la fragmentation n'est pas "isolé" car par conversion interne il se transforme en niveaux vibrationnels excités de l'état électronique fondamental avant d'évoluer vers la fragmentation.

Comme le montre le tableau 2 du chapitre I on connaît peu de cations moléculaires polyatomiques qui possèdent un état électronique dont la relaxation comporte une compétition entre la fluorescence et la fragmentation. Le cas des niveaux "isolés" de SO_2^+ est caractéristique des "petits" cations (comme N_2O^+) tandis que le cas statistique de $C_6H_6^+$ est caractéristique des cations de plus grande taille.

Dans l'article qui suit on étudie les caractéristiques de la fluorescence de SO_2^+ et du fragment SO^+ par la méthode des coïncidences photoion-photon de fluorescence (PIFCO). Ces résultats sont analysés en relation avec les études par spectroscopie photoélectronique des états électroniques de SO_2^+ et avec les études de la fragmentation de SO_2^+ réalisées par coïncidences photoion-photoélectron /4/ et par coïncidences photoion-photoélectron de seuil /5/.

REFERENCES DU CHAPITRE V :

/1/ J. DANNACHER, Chem. Phys. 29, 339 (1978).

/2/ T. BAER, G.D. WILLET, D. SMITH et J.S. PHILLIPS, J. Chem. Phys. 70, 4076 (1979).

/3/ P. FOSTER, J.P. MAIER et F. THOMMEN, Chem. Phys. 59, 85 (1981).

/4/ B. BREHM, J.H.D. ELAND, R. FREY et A. KÜSTLER, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 12, 197 (1973).

/5/ M.J. WEISS, TA-CHENG HSIEH et G.G. MEISELS, J. Chem. Phys. 71, 567 (1979).

II - ARTICLE

Photoion–fluorescence photon coincidence study of radiative and dissociative relaxation processes in VUV photoexcited SO_2. Fluorescence of SO_2^+, SO^+, and SO

Gérald Dujardin and Sydney Leach

Laboratoire de Photophysique Moléculaire du C.N.R.S.[a] Bâtiment 213, Université Paris-Sud, 91405 Orsay Cédex, France

(Received 17 March 1981; accepted 21 May 1981)

Line photoexcitation sources in the range 10.2–21.2 eV are used to produce excited electronic states of SO_2 and/or SO_2^+. Photoion–fluorescence photon coincidence measurements show that SO_2^+ states in the 16 eV region fluoresce at $\lambda < 370$ nm, with a quantum yield $\phi_F(\tilde{C}\,^2B_2 + \tilde{D}\,^2A_1) \sim 6\times10^{-5}$, in competition with predissociation. The products of predissociation of excited states of SO_2^+ are identified by their TOF mass spectra and/or dispersed optical emission. $SO^+(A\,^2\Pi - X\,^2\Pi)$, $SO(B\,^3\Sigma^- - X\,^3\Sigma^-)$, and $SO(A\,^3\Pi - X\,^3\Sigma^-)$ emissions are observed when the excited products are formed with ionic or (super) excited states of SO_2. The measured lifetime of the $SO^+A\,^2\Pi$ state is 2.4 ± 0.4 μs. The results are discussed in relation to photoion–photoelectron measurements and in the context of unimolecular dissociation models.

I. INTRODUCTION

The present study on sulfur dioxide is part of a continuing series in which the fluorescence decay characteristics and quantum yields of *molecular ions* are interpreted in terms of radiationless transition theory models. When fluorescence quantum yields are less than unity, this signals the occurrence of intra- and/or intermolecular relaxation processes. In previous work from this laboratory, recently reviewed,[1] we have chiefly been concerned with molecular ions whose fluorescing excited electronic states lie below the lowest dissociation threshold. Nonradiative relaxation processes in the collision-free open shell ions studied in these cases are limited to the consequences of coupling to high vibrational levels of lower lying electronic states, often exclusively the ground state. The advantages of such systems for testing theories of radiationless transitions has been discussed and illustrated elsewhere.[1]

In the case of SO_2^+ we observe emission from electronic state(s) lying above the lowest dissociation threshold energy. The possibility of observing fluorescence from the SO_2^+ ion is therefore related to the rates of competitive radiative and nonradiative relaxation pathways, including predissociation, of excited electronic states of this ion. Results of photoion–photoelectron coincidence (PIPECO) experiments[2,3] are relevant to this question and are discussed in due order.

Measurement of the fluorescence quantum efficiency of the SO_2^+ ion, and also of the SO^+ fragment ion, is made here using the photoion–fluorescence photon coincidence (PIFCO) technique developed in this laboratory.[1,4] The apparatus used is at least one order of magnitude more sensitive than that of Eland, Devoret, and Leach,[4] who did not observe any emission from SO_2^+ and gave an upper limit of $\phi_F = (2.3\pm1.7)\times10^{-4}$ for its fluorescence quantum yield. The present experiments provide a definite value for the fluorescence efficiency of SO_2^+. They also throw light on the controversial identification of emission spectra previously assigned to SO_2^+[5,6] and later to SO^+.[7]

After this introduction, we present in Sec. II a brief account of the experimental techniques used: time-of-flight mass spectrometry of the photoions, detection of the primary or fragment ions in delayed coincidence with fluorescence photons emitted from their excited states, and dispersed emission spectroscopy of ionic and neutral states. The results given in Sec. III and discussed in Sec. IV principally concern photoinduced ionic fragmentation patterns and the fluorescence efficiencies and decay characteristics of excited SO_2^+ and fragment SO^+. It is shown that SO_2^+ fluorescence is in competition with predissociation to various products. The photophysics of SO_2 excitation over the 10.2–21.2 eV photon range, in particular the radiative and predissociative relaxation channels of the ionic states as well as some SO_2 neutral superexcited states, are treated in detail. The results are discussed in relation to relevant photoion–photoelectron coincidence measurements[2,3] and in the context of radiationless transition and unimolecular dissociation models.

II. EXPERIMENTAL

The PIFCO experimental setup has been described in detail elsewhere.[4,8] SO_2 molecules (Matheson Gas Product) are photoionized in a gas jet using a dc rare gas lamp source mounted on a VUV monochromator (bandpass ~ 50 Å at 584 Å). In all experiments the pressure of SO_2 is about 10^{-4} Torr in the gas jet. Her or Ner photoionizing sources were used in the coincidence experiments. Photoions and photoelectrons are accelerated away from the region of formation by an electric field ($\simeq$ 100 V/cm) towards microchannel plates and a channeltron, respectively. The fluorescence photons emitted from excited ions or molecules are detected at right angles directly by an EMI 9635 QB photomultiplier or via an appropriate CaF_2 lens system and a cooled Hamamatsu R943 photomultiplier. Different filters were used in front of the photomultiplier to select different spectral regions of fluorescence (see Table I).

Photoion–photoelectron coincidences are first recorded and give a time-of-flight mass analysis of photoions (parent ions and fragment ions).[4,8] After this anal-

[a] Laboratoire associé à l'Université Paris-Sud.

 0021-9606/81/182521-11$01.00 © 1981 American Institute of Physics

TABLE I. Fluorescence efficiencies η_F and lifetimes τ_F of SO^+ and SO_2^+ for several spectral regions (He I excitation).

Optical filter and detection range	SO^+		SO_2^+	
	τ_F (ns)	η_F	τ_F (ns)	η_F
No filter				
λλ 175–630 nm[a]	2400 ± 400	$(5.9 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	< 10	$(2.0 \pm 0.5) \times 10^{-5}$
λλ 160–910 nm[b]	c	7.9×10^{-3}	c	c
Schott UG 11				
λλ 175–370 nm[a]	2150	3.6×10^{-3}	< 10	2.2×10^{-5}
Schott GG 375				
λλ 370–630 nm[a]	2900	2.5×10^{-3}	Zero signal	
Schott RG 715				
λλ 715–910 nm[b]	Zero signal		Zero signal	

[a]EMI 9635 QB photomultiplier.
[b]Hamamatsu R943 photomultiplier.
[c]Signal/noise is too small to measure fluorescence efficiency and/or lifetime.

ysis, fluorescence photon–photoion coincidences are counted as a function of delay time, together with the total number of photoions. This technique has several advantages: first, we can distinguish fluorescence of ions from fluorescence of neutral species; secondly, with the mass dependent time of flight of photoions we can distinguish fluorescence of parent ions from the fluorescence of fragment ions and, indeed, we can measure fluorescence quantum efficiencies and lifetimes of both parent and fragment ions as described elsewhere.[4,8] The particular electronic state(s) involved in the ion fluorescence observed are not given directly by the PIFCO signal, but can be inferred from data obtained, using optical filters, to localize emission spectral regions, in conjunction with other data such as photoelectron spectra which define ion state energies. Determination of the fluorescence quantum yields, averaged over the vibrational levels of the emitting state(s), requires a knowledge of the branching ratios for forming the states of SO_2^+ which emit photons. The branching ratios are determined from photoelectron spectroscopy data obtained using the same excitation source.[4]

Separate experiments were carried out, without coincidence counting, in which the photoinduced fluorescence (ion and/or neutral) was dispersed by a Bausch and Lomb 500 mm monochromator with a 600 lines/mm grating (reciprocal dispersion 33 Å/mm, slit width between 500 μ and 2 mm) and detected by a cooled EMI 9558 QB photomultiplier. The SO_2 beam pressure was raised to about 5×10^{-2} Torr. The four dc lamp excitation sources HI, ArI, NeI, and HeI were employed with the VUV monochromator removed. Their VUV photon energies (eV) and approximate relative intensities (in parentheses) are as follows: HI 10.2 (100), 12.09 (10); ArI 11.62 (100), 11.83 (50); NeI 16.67 (15), 16.85 (100); and HeI 21.22 (100), 23.09 (2). We recall that the PIFCO experiments were carried out with HeI and NeI excitation, for which a VUV monochromator with a 50 Å bandpass was used. This limited the photon excitation energy in HeI to 21.22 eV (584 Å). Energies of various photoexcitation processes discussed in this work are given in Table II.

III. RESULTS

A. Time-of-flight analysis of photoions

Time-of-flight mass spectra of the parent and fragment photoions are recorded by photoelectron–photoion coincidences. In our TOF mass spectrum measurements, each ion is detected in (delayed) true coincidence only with its companion photoejected electron. Although the ion detection efficiency varies little with ion mass (except for small masses), the detection efficiency of electrons is somewhat dependent on their kinetic energies. The latter is different for parent and fragment ions, and also for the same ion produced in different states of internal excitation. In order to obtain precise relative proportions of the various ions from the peak intensities in the TOF mass spectrum, corrections should be made for electron detectivity variations. Our discussion requires qualitative rather than precise quantitative data on the fragmentation pattern, so that such corrections have not been carried out in Figs. 1(a) and 2.

In Fig. 1(a), we see the mass spectrum of ions produced by photoionization of SO_2 with the HeI (21.2 eV) source. The following ions are produced: SO_2^+ parent ions (isotopic species $^{32}SO_2^+$ and $^{34}SO_2^+$), SO^+, S^+ (and/or O_2^+, as shown in Sec. IV), and O^+ fragment ions. The observation of N_2^+, H_2O^+, and OH^+ ions shows that air impurities of negligible proportions were present; the relative O^+/N_2^+ and O^+/H_2O^+ intensities indicate that O^+ comes overwhelmingly from SO_2^+ dissociation and not from O_2 or H_2O present in air.

Figure 2 gives the TOF mass spectrum of SO_2 with NeI (16.67 and 16.85 eV) excitation. Besides the parent SO_2^+ ions, the fragment ions observed are SO^+ and S^+. Nitrogen and water impurities also show up, but again in negligible proportions. The appearance potential of OH^+ from H_2O is known to be at 18.05 eV,[9] i.e., above the NeI photon energy, thus explaining why OH^+ is observed in Fig. 1(a) but not in Fig. 2.

TABLE II. Threshold energies for formation of various electronic excited states of products measured or calculated with respect to the vibrationless level of the $\tilde{X}^1A_1$ ground state of SO_2.

	Electronic states of products	Energies (eV)	References
SO_2	$\tilde{X}^1A_1$[a]	0	28
$SO_2 \rightarrow SO + O$	$X^3\Sigma^-$ ^3P_g	5.65	28, 29, 31
	$A^3\Pi$ ^3P_g	10.40	
	$B^3\Sigma^-$[b] ^3P_g	10.81	
$SO_2 \rightarrow SO_2^+ + e^-$	$\tilde{X}^2A_1$	12.30	13, 16, 17
	$\tilde{A}^2A_2$	13.01	
	$\tilde{B}^2B_2$	13.24	
	$\tilde{C}^2B_2$	15.99	
	$\tilde{D}^2A_1$	16.32	
	$\tilde{E}^2B_1$	16.50	
	$\tilde{F}^2A_1$	20.06	
$SO_2 \rightarrow SO^+ + O + e^-$	$X^2\Pi$ ^3P_g	15.93	2, 3, 24, 30[c]
	$X^2\Pi$ ^1D_g	17.90	
	$a^4\Pi$ ^3P_g	19.12	
	$X^2\Pi$ ^1S_g	20.12	
	$A^2\Pi$ ^3P_g	20.32	
	$b^4\Sigma^-$ ^3P_g	20.56	
	$a^4\Pi$ ^1D_g	21.09	
	$B^2\Sigma^-$ ^3P_g	22.06	
$SO_2 \rightarrow O_2 + S^+ + e^-$	$X^3\Sigma_g^-$ ^4S_u	16.21	28–30
	$a^1\Delta_g^+$ ^4S_u	17.19	
	$b^1\Sigma_g^+$ ^4S_u	17.85	
	$X^3\Sigma_g^-$ ^2D_u	18.05	
	$a^1\Delta_g$ ^2D_u	19.03	
	$X^3\Sigma_{g+}^-$ ^2P_u	19.25	
	$b^1\Sigma_g^+$ ^2D_u	19.69	
	$a^1\Delta_g$ ^2P_u	20.23	
	$c^1\Sigma_u^-$ ^4S_u	20.31	
	$A'^3\Delta_u$ ^4S_u	20.51	
	$A^3\Sigma_u^-$ ^4S_u	20.60	
	$b^1\Sigma_g^+$ ^2P_u	20.89	
	$c^1\Sigma_u^-$ ^2D_u	22.14	
	$A'^3\Delta_u$ ^2D_u	22.35	
	$B^3\Sigma_u^-$ ^4S_u	22.38	
	$A^3\Sigma_u^+$ ^2D_u	22.43	
$SO_2 \rightarrow O_2^+ + S + e^-$	$X^2\Pi_g$ ^3P_g	17.92	28–30
	$X^2\Pi_g$ ^1D_g	19.07	
	$X^2\Pi_g$ ^1S_g	20.67	
	$a^4\Pi_u$ ^3P_g	22.01	
	$A^2\Pi_u$ ^3P_g	22.96	

TABLE II (*Continued*)

	Electronic states of products	Energies (eV)	References
$SO_2 \rightarrow SO + O^+ + e^-$	$X^3\Sigma^-$ ^4S_u	19.22	28, 30
	$a^1\Delta$ ^4S_u	20.01	28, 30
	$b^1\Sigma^+$ ^4S_u	20.52	
	$X^3\Sigma^-$ ^2D_u	22.54	
$SO_2 \rightarrow S^+ + O + O + e^-$	^4S_u ^3P_g ^3P_g	21.37	28–30
$SO_2 \rightarrow O^+ + O + S + e^-$	^4S_u ^3P_g ^3P_g	24.62	28–30

[a]For higher states of SO_2 see Ref. 28.
[b]For other states of SO see Ref. 29.
[c]These energies are deduced by assuming a dissociation limit for the $SO_2 \rightarrow SO^+ + O$ process at 15.93 eV (see the text).

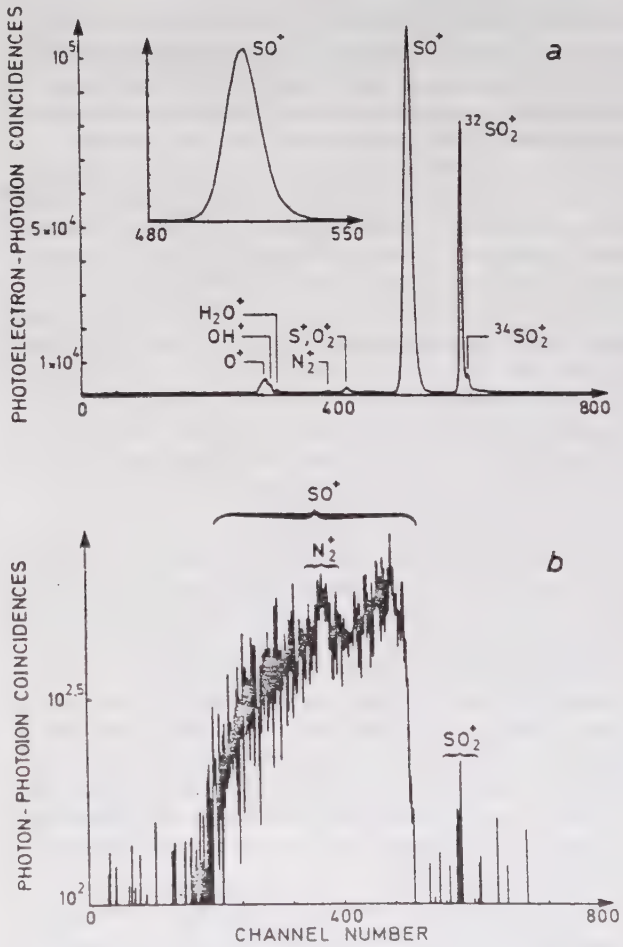


FIG. 1. Coincidence studies of photoions produced by He I 584 Å excitation of SO_2. The time scale is 5 ns/channel. (a) Time-of-flight mass spectrum obtained by photoelectron–photoion coincidences. (b) The photon–photoion coincidence spectrum shows the fluorescence decay of SO^+ and SO_2^+. This spectrum is plotted on a semilogarithmic scale with the background subtracted.

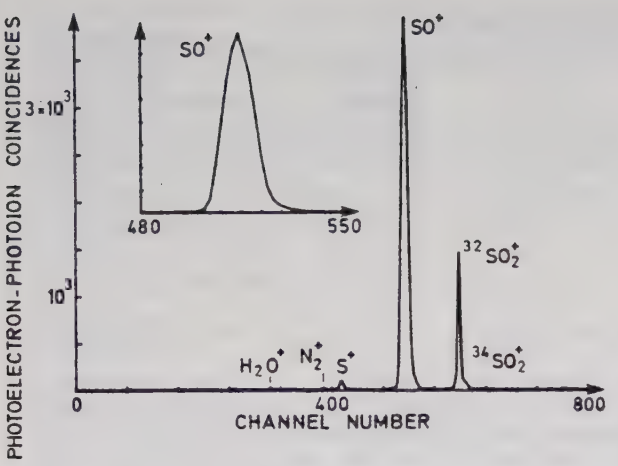


FIG. 2. Time-of-flight mass spectrum obtained by photoelectron–photoion coincidences with Ne I 735 Å excitation of SO_2. The time scale is 5 ns/channel.

B. Fluorescence of photoions

The fluorescence propensity of photoions was studied by recording photon–photoion coincidences with both He I and Ne I excitation sources. Figure 1(b) shows fluorescence photons in coincidences with photoions produced by photoionization of SO_2 with the He I (21.2 eV) source. We see a long fluorescence decay ($\tau \sim 2.5$ μs, Table I) in coincidence with SO^+ photoions, whereas there is a very small amplitude fast fluorescence decay in coincidence with SO_2^+ photoions. Although excited ^1D_g and ^1S_g metastable oxygen atoms could also be produced, with He I excitation, in coincidence with ground state SO^+ photoions formed in the fragmentation of SO_2^+, their long lifetimes ($\tau_{O(^1S)} = 0.74$ s and $\tau_{O(^1D)} = 110$ s [10]) preclude these species from being the observed emitters. Furthermore, dispersed emission experiments (see later) showed no emission characteristics of metastable oxygen at 2972 (^3P–^1S), 5577 (^1D–^1S), and 6300 and 6364 Å (^3P–^1D).

We ensured that the fluorescent species are SO^+ and SO_2^+ in two different ways. First, we calibrated the delay between detection of electrons and photons in a separate N_2^+ emission experiment, so that we have a direct correspondence in delay time between Figs. 1(a) and 1(b), and so confirmed the association of SO^+ and SO_2^+ emissions with their respective TOF peaks. Secondly, we performed triple coincidence experiments between fluorescence photons and mass selected photoions. The photoions were mass selected with a first step of photoelectron–photoion coincidence and this coincidence signal studied in coincidence with fluorescence photons. This confirmed that SO^+ emits.

Coming back to Fig. 1(b), we recall that it gives the fluorescence photon–photoion coincidence counts in a semilogarithmic plot as a function of coincidence delay time t_d (one t_d channel = 5 ns). The coincidence signal decays towards zero, corresponding to progressively smaller values of t_d, i.e., as the fluorescing ion approaches the ion detector. In practice, we note that the count of fluorescence photon–photoions delayed coincidences appears to suddenly diminish at about channel number 200. This corresponds to the moment (of the order of 1.5 μs after the formation of the SO^+ ion) at which the SO^+ photoions leave the spatial region where the photomultiplier can "see" the photons. In Fig. 1(b) we also observe a small fluorescence signal in coincidence with N_2^+ photoions, resulting from a small leak in the sample system [see also Fig. 1(a)]. Since the lifetime of N_2^+ fluorescence is relatively small ($\simeq 60$ ns), [4] this decay is negligible with respect to the long decay of SO^+ observed in Fig. 1(b).

The same experiment was done with a Ne I (16.8 eV) source. In this case we observed no fluorescence in coincidence with SO^+ photoions but a very weak signal in coincidence with SO_2^+ photoions.

C. Fluorescence efficiencies and lifetimes

The fluorescence efficiency η_F is the ratio of the number of fluorescence photons emitted to the total number of photoions produced over a given time interval. Fluorescence efficiencies and lifetimes were measured using the method described in detail elsewhere. [4,5] Lifetimes are measured using the photon–photoion coincidence spectrum [Fig. 1(b)] and the fluorescence efficiencies are deduced from the ratio of photon–photoion coincidences to the number of photoions detected in the same time interval. The method requires determination of instrumental factors and calibration with $N_2^+ B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$ emission, which has unit fluorescence quantum yield. [4,8]

Table I shows the fluorescence efficiencies and lifetimes of SO^+ and SO_2^+ photoions produced with the He I source. Measurements were done first of all without any optical filter and then with different Schott filters in front of the photomultiplier. The detection ranges given correspond to various combinations of optical filter and photomultiplier. Fluorescence efficiencies are not corrected for the photomultiplier response effiency since we do not know the spectrum distributions for SO_2^+ and SO^+. In most cases (see Table I), fluorescence efficiencies were measured with the EMI 9635 QB photomultiplier (spectral range 175–630 nm). For this photomultiplier, the correction for the spectral distribution of emission becomes important when the wavelength of emission is greater than 500 nm. Values obtained with the Hamamatsu R943 photomultiplier (spectral range 160–910 nm) are therefore more accurate since the quantum efficiency is practically flat in the spectral range 300–800 nm. In determining the fluorescence efficiency values for SO^+, photon integration was extrapolated to time $t = \infty$.

With the Ne I source (16.8 eV), no emission of SO^+ was observed and a very weak emission in coincidence with SO_2^+ photoions was detected with a fluorescence efficiency of $(1.6 \pm 0.5) \times 10^{-5}$ (without any filter and with the EMI 9635 QB PM).

We also measured the total fluorescence of neutral species. For this purpose, we counted all the fluorescence photons and compared this number to the number of photons detected in coincidence with photoions over the same time interval. The number of coincidences

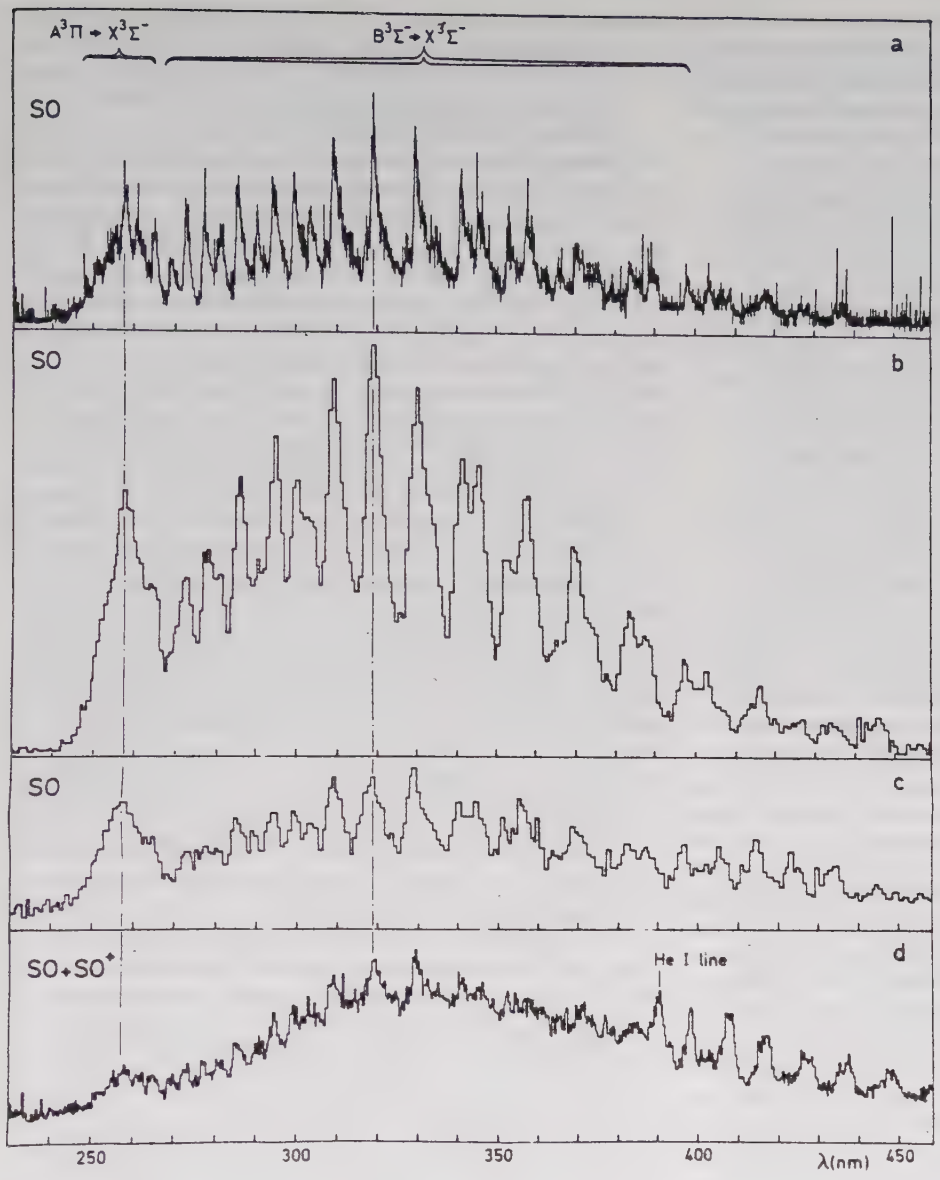


FIG. 3. Emission spectra obtained by photoexcitation of SO_2. (a) HI excitation (10.2 eV, 12.1 eV); the fluorescence monochromator slit widths $\Delta s = 500\,\mu$. (b) ArI excitation (11.63 eV, 11.83 eV); $\Delta s = 2$ mm. (c) NeI excitation (16.67 eV, 16.85 eV); $\Delta s = 2$ mm. (d) HeI excitation [(15.08 eV, see the text) 21.22 eV, 23.09 eV]; $\Delta s = 1$ mm.

was corrected for the photoion collection efficiency The results of these measurements show that emission from neutral species, which we identified as SO (see Sec. III D), occurs under 16.8 eV NeI excitation but not with 21.2 eV HeI excitation. The fluorescence efficiency of the NeI excited SO emission, *relative to the total number of photoions*, is 1.6×10^{-3}. This should be close to the fluorescence efficiency relative to the total number of 16.8 eV photons absorbed since, by comparison with other relatively small molecules,[11] we expect the ion yield $\gamma_i(SO_2)$ at 4.5 eV above the first ionization potential to be at least 0.5. The upper limit for γ_i must be less than unity since the SO neutral emitter must come from (pre)dissociation of superexcited neutral SO_2 levels at 16.8 eV. It is clear that with 16.8 eV excitation the fluorescence efficiency for neutral SO is about 10^2 greater than for SO_2^+ cations.

D. Emission spectra

Figure 3 shows the emission spectra recorded with the four sources whose photon energies were given in Sec. II: (a) HI, (b) ArI, (c) NeI, and (d) HeI. The energies of the HI and ArI light sources are less than the lowest SO_2 ionization potential of 12.3 eV.

The resolution in the HI excited spectrum 3(a) was adequate for us to identify all the measured bandheads between 2400 and 3700 Å as being the main bandheads of the $A\,^3\Pi - X^3\Sigma^-$ (2400–2650 Å) and $B^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$ (2650–3700 Å) systems of SO emission.[12] The same bands clearly appear in the less well resolved ArI excited spectrum 3(b).

With NeI (16.67 and 16.85 eV) excitation the bands of the emission spectrum [Fig. 3(c)] are essentially the same as observed in the case of HI and ArI excitation, but they are very much weaker. This observation of SO emission in spectrum 3(c) confirms the results of Sec. III C according to which the main part of emission with NeI excitation is from neutral species.

The fourth emission spectrum [Fig. 3(d)] was obtained by photoexcitation of SO_2 with the HeI source. This

spectrum differs significantly from the former ones. It consists of (i) a broad continuum band extending over the range 2500–4500 Å, whose apparent maximum is around 3300 Å. This band underlies (ii) a set of weak bands in the 2500–3800 Å region which appear to be due to SO, and (iii) a number of bands in the 3800–4500 Å region, clearly different in position and in relative intensities from the weak SO bands in the same region seen in spectrum 3(a) [and also in the less well resolved "noisier" spectra 3(b) and 3(c)]. The weak SO bands probably result from formation of excited SO molecules via photoexcitation of SO_2 with photons of the helium source having energies less than 21.2 eV; in particular, photons around 822 Å (15.08 eV) of the Hopfield helium continuum maximum can also be emitted in our He source.[8]

From coincidence experiments (Sec. III C) we know that with monochromatized 21.22 eV HeI excitation almost all of the emission detected is from SO^+ cations. It follows that in spectrum 3(d) the broad continuum emission (2500–4500 Å) and/or the resolved bands in the 3800–4500 Å region spectrum of Fig. 3(d) may reasonably be considered to be due to SO^+ emission. It should be added that it is not possible to distinguish SO_2^+ emission bands in spectra 3(c) and 3(d), since the coincidence experiments have shown that, for HeI, the SO^+ emission and, for NeI, the SO emission are at least 100 times stronger than the SO_2^+ emission.

IV. DISCUSSION

Our results demonstrate the existence of both radiative and dissociative relaxation pathways of electronic excited states of SO_2^+ as well as dissociative processes from excited electronic states, including superexcited states, of neutral SO_2. The observation of fluorescence from excited state(s) of SO_2^+, albeit with low quantum yield, indicates that "isolated electronic states" exist,[11] so that the properties of the individual excited states, and not exclusively statistical considerations, are relevant to interpretation of both radiative and dissociative relaxation. This agrees with the conclusion of Brehm *et al.*,[2] who, because of the low yield of S^+ ions and the particular kinetic energy release distribution of SO^+ ions formed by HeI photoionization of SO_2, concluded that purely statistical models of unimolecular dissociation are inappropriate for SO_2^+. We will therefore be concerned with the nature of the states that can be formed with our excitation sources, the possible electronic transitions between them leading to our spectral observations, and the possibilities of dissociation, in particular predissociation. The latter involves coupling between discrete states and dissociation continua and is described by interaction between "intersecting" potential energy surfaces, so that we will have occasion to discuss correlations between electronic states of the ion and various dissociation products.

A. States formed with our excitation sources

Photoelectron spectroscopy informs us as to the ionic states created by vacuum ultraviolet photoexcitation of SO_2. In its $\tilde{X}\,^1A_1$ ground state, SO_2 is a bent triatomic molecule (apex angle = 119.5°) whose electronic configuration [C_{2v} point group symmetry; $C_2(z)$, y axis in plane as defining axes] we consider to be as follows on a single configuration basis:

$$\cdots 6a_1^2 2b_1^2 7a_1^2 4b_2^2 5b_2^2 1a_2^2 8a_1^2 \; \tilde{X}\,^1A_1 \cdots . \tag{1}$$

SO_2^+ ion electronic ground and excited states are formed by removal of one electron from successive molecular orbitals, beginning with the outermost orbital $8a_1$. Photoelectron spectra (PES) of SO_2 obtained by Eland and Danby[13] and by Turner *et al.*[14] were analyzed following a different orbital order, essentially that given by Walsh based on estimations of the relative orbital energies as a function of apex angle of AB_2 species.[15] The order we adopt, given in basis (1) above, is based on analysis of the HeI PES of SO_2 by Hillier and Saunders[16] for the three outermost orbitals, and Lloyd and Roberts[17] for the higher energy orbitals.

SCFMO calculations were carried out by Rothenburg and Schaefer[18] and by Hillier and Saunders,[16] both of whom included *d* functions in the atomic orbital components of the molecular orbitals. Their results give the same orbital order as basis (1) above except that the position of the $4b_2$ and $2b_1$ orbitals are interchanged. The detailed structure of the HeI PES of SO_2 in the 16–18 eV region obtained by Lloyd and Roberts enabled them to conclude that the order of the $1b_1$, $5a_1$, and $3b_2$ molecular orbitals is as given in basis (1). Lloyd and Roberts also did HeII PES of SO_2 and were able to locate a state ($\tilde{F}\,^2A_1$) at 20.06 eV not detectable with the HeI PES.

The energies and symmetries of the known electronic states of SO_2^+ are given in Table II. In particular, we note the existence of three close-lying states $\tilde{C}\,^2B_2$, $\tilde{D}\,^2A_1$, and $\tilde{E}\,^2B_1$ of SO_2^+ at energies of 15.992, 16.324, and 16.498 eV, respectively. These lie above the lowest dissociation limit $SO_2^+ \rightarrow SO^+(\tilde{X}\,^2\Pi) + O(^3P_g)$, whose thermochemical onset is considered to be at 15.930 ± 0.005 eV (the 0 K value being estimated as 15.965 ± 0.005 eV)[3] or at 16.02 ± 0.05 eV[19] above the vibrationless level of the $SO_2\,\tilde{X}\,^1A_1$ ground state, the photoionization appearance potential of SO^+ being at 15.81 ± 0.02 eV.[20] In Table II we have adopted the value of 15.93 eV for this dissociation limit.

Table II also contains the various fragment thermochemical threshold energies up to 23 eV. From this table it is possible to derive which SO_2^+ ion states and their eventual fragmentation products can be reached with the HeI and NeI photon sources. It is certainly possible for superexcited Rydberg levels of neutral SO_2 to be reached with the NeI source. This can be seen from the autoionization structure exhibited in the 16.6–16.9 eV region of the photoionization yield curves for SO_2^+ and SO^+ ions of sulfur dioxide obtained by Dibeler and Liston.[20] The photoionization yield curves are apparently continuous in the spectral region accessible with the HeI source, so that no evidence exists for a superexcited state in that energy region.

The ArI and HI source photon energies being less than the lowest ionization potential of SO_2, absorption must be to (Rydberg) states of the neutral molecule. The absorption spectrum of SO_2 has been measured in fair detail down to 1050 Å (11.8 eV) at about 1 Å resolution[21,22]

and Rydberg assignments have been made of a few of the spectral features observed in the 10–12 eV region. Some of these bands occur in the energy region of our Arɪ and Hɪ sources. Our results show that the states reached on excitation must be either direct dissociative or predissociative states capable of forming the SO product in its $B\,^3\Sigma^-$ and/or $A\,^3\Pi$ states. We add that in the Hɪ case, it is the 1025.7 Å (12.09 eV) Lyman-β line which is involved in producing excited SO molecules, since the 10.2 eV energy of the 1215.7 Å Lyman-α line is below the thresholds for forming SO $A\,^3\Pi$ and $B\,^3\Sigma^-$ (Table II).

B. SO_2^+ emission

We have observed SO_2^+ emission within the 1750–3700 Å spectrum window excited with either Heɪ or Neɪ sources and therefore from states accessible with 16.85 eV radiation. This emission must therefore correspond to a transition from one (or more) of the $\tilde{C}\,^2B_2$, $\tilde{D}\,^2A_1$, or $\tilde{E}\,^2B_1$ states to lower lying electronic states of SO_2^+.

Let us consider what emission transitions might be expected. Threshold photoelectron–photoion coincidence measurements by Weiss *et al.*[3] on SO_2 indicate that some undissociated SO_2^+ ions can be formed at 16.441 eV, but not at 16.674 eV. Assuming that the 16.441 eV result is correct (and is not due to coincidences with "hot" electrons, which is an artifact difficult to completely eliminate in threshold photoelectron detection experiments), this implies that the $E\,^2B_1$ state is probably completely predissociated but that the $C\,^2B_2$ and $D\,^2A_1$ states are not fully predissociated. Our observation of SO_2^+ emission with a lifetime less than 10 ns sets a lower limit of 10^8 s^{-1} for the predissociation rate of levels whose radiative relaxation is in competition with predissociation.

We considered possible allowed transitions between the $\tilde{D}\,^2A_1$ and $\tilde{C}\,^2B_2$ states and the $\tilde{B}\,^2B_2$, $\tilde{A}\,^2A_2$, and $\tilde{X}\,^2A_1$ states. Since we are concerned with SO_2^+ emission at wavelengths shorter than 3700 Å, we can eliminate many hypothetical transitions. We conclude that only $\tilde{D}\,^2A_1 - \tilde{X}\,^2A_1$ and $\tilde{C}\,^2B_2 - \tilde{X}\,^2A_1$ transitions could be responsible for our SO_2^+ emission observations. Furthermore, from the fact that SO_2^+ appears to be fully predissociated at 16.674 eV, we can define an upper energy limit of 4.374 eV for SO_2^+ emission, corresponding to a lowest wavelength limit of ~2830 Å.

The fluorescence quantum yield $\phi_F(j)$ of the jth electronic state of an ion can be estimated from the fluorescence efficiency η_F, and the branching ratio $f(j)$ for formation of the emitting jth state, using the expression $\phi_F(j) = \eta_F/f(j)$.[1] The SO_2^+ fluorescence efficiency for Heɪ excitation is $\sim 2\times10^{-5}$ (Table I). It is not possible to determine the individual branching ratios for the close lying $\tilde{C}$, $\tilde{D}$, and $\tilde{E}$ states because of severe band overlap in the Heɪ PES.[13,14] We can, however, determine a value of $f(\tilde{C}, \tilde{D}, \tilde{E}) \sim 0.5$ from published PES,[2,13,14] with appropriate corrections for background signal and the variation with electron kinetic energy of electron detection efficiency.[8] Thus, we obtain a value for the fluorescence quantum yield averaged over the $\tilde{C}$, $\tilde{D}$, and $\tilde{E}$ states of $\phi(\tilde{C}, \tilde{D}, \tilde{E}) \sim 4\times10^{-5}$. We recall that Eland *et al.*[4] gave an upper limit of $(2.3\pm1.7)\times10^{-4}$ for $\phi(\tilde{C}, \tilde{D}, \tilde{E})$. From inspection of the Heɪ PES we can assign approximately one third of the $\tilde{C}$, $\tilde{D}$, plus $\tilde{E}$ branching ratio to the $\tilde{E}\,^2B_1$ state, so that we obtain a ϕ_F value for the emitting states, averaged over their vibrational levels, of $\phi_F(\tilde{C}+\tilde{D}) \sim 6\times10^{-5}$.

We would expect the fluorescence quantum yield $\phi_F(\tilde{C}, \tilde{D}, \tilde{E})$ to be the same with Neɪ excitation as found for Heɪ. However, because the Neɪ photons are in the same energy range as the $\tilde{C}$, $\tilde{D}$, and $\tilde{E}$ states of SO_2^+, a Neɪ PES would not provide a reliable branching ratio $f(\tilde{C}, \tilde{D}, \tilde{E})$, so that we are unable to determine ϕ_F for Neɪ excitation. Nevertheless, there are indeed indications that the SO_2^+ fluorescence quantum yield is similar with Heɪ and Neɪ excitation.

As mentioned earlier, the SO_2^+ fluorescence efficiency η_F for Neɪ excitation is $\sim 1.6\times10^{-5}$, which within experimental uncertainty is very close to the $\eta_F = \sim 2\times10^{-5}$ obtained with Heɪ excitation. This is to be expected if ϕ_F for Neɪ and Heɪ excitation were the same, since in going from Neɪ to Heɪ excitation only one additional SO_2^+ state can be formed, the $\tilde{F}\,^2A_1$; and Heɪɪ PES[17] indicates that its probable branching ratio with Heɪ excitation would be only about 5% of all SO_2^+ primary ions.

The small value of the fluorescence quantum yield raises the question as to whether it is possible to observe the dispersed emission spectrum of SO_2^+. We have previously measured fluorescence efficiencies of the order of magnitude observed for SO_2^+ in the case of the 1,3-$C_6F_2H_4^+$ ion ($\eta_F = 6\times10^{-5}$),[8] for which the dispersed emission spectrum has been obtained using electron impact excitation and elaborate photon counting techniques.[23] In the case of SO_2^+, the main difficulty in recognizing its spectrum will come from the presence of stronger emissions (SO and/or SO^+) in the same spectral region. From the results presented in Sec. III C we know that with Neɪ excitation, the emission from SO fragments is about 10^2 times stronger than the SO_2^+ emission, whereas with Heɪ excitation SO^+ fragment emission is 3.6×10^2 stronger than SO_2^+. These results also support the view of Tsuji *et al.*[7] that the rather intense emission spectra in the 3000–5000 Å range, produced by a He^+, $He(2\,^3S) + SO_2$ flowing afterglow reaction, were incorrectly assigned to the SO_2^+ parent ion.[5,6] The recent analysis by Tsuji *et al.*[7] reassigns the observed spectrum to the SO^+ $A\,^2\Pi - X\,^2\Pi$ transition. In our opinion, further work is required to ascertain whether all of the bands reassigned by the authors are indeed due to SO^+.

C. SO^+ emission

The observed SO^+ emission with Heɪ excitation of SO_2 must have as a precursor the dissociation of a suitable SO_2^+ electronic state. All four excited states of SO^+, namely, $a\,^4\Pi$, $A\,^2\Pi$, $b\,^4\Sigma^-$, and $B\,^2\Sigma^-$, have threshold energies much higher than that of the $\tilde{E}\,^2B_1$ state of SO_2^+. They are also of higher energy than the 16.85 eV Neɪ photon source, which is consistent with the nonobservation of SO^+ emission using the latter source. The formation energy of the $B\,^2\Sigma^-$ state of SO^+ lies above the Heɪ 21.22 eV photon energy and this state should not be formed in our PIFCO experiments. Predissociation of

the $\tilde{F}\,^2A_1$ state of SO_2^+, whose threshold is at 20.06 ± 0.05 eV, must be responsible for producing excited states of SO^+ (see later). Since the $b\,^4\Sigma^-$ and $A\,^2\Pi$ states have energies of formation slightly above the SO_2^+ $\tilde{F}\,^2A_1$ state origin, predissociation of vibrationally excited states of the latter may be involved. The profile of the $\tilde{F}\,^2A_1$ band in the HeII PES of SO_2,[17] indicates that levels containing up to 1 eV of vibrational energy are accessible through photoionization. This is sufficient to make possible predissociation to the $b\,^4\Sigma^-$ and $A\,^2\Pi$ states. It should be added that SO^+ cations formed in the $A\,^2\Pi$ and $b\,^4\Sigma^-$ states with the HeI source (21.2 eV) cannot themselves predissociate to either $S^+ + O$ or to $S + O^+$, since the appearance potentials of these processes are, respectively, at 21.37 and 24.62 eV above the ground state of SO_2 (Table II).

The allowed transitions from the b and A states are $b\,^4\Sigma^- - a\,^4\Pi$ and $A\,^2\Pi - X^2\Pi$. From the HeI PES of SO[24] we can predict that the $b\,^4\Sigma^- - a\,^4\Pi$ emission will be in the 7000–12 000 Å region, whereas $A\,^2\Pi - X^2\Pi$ should lie in the near UV and visible region. A $b\,^4\Sigma^- - a\,^4\Pi$ emission of SO^+, if it exists, was not detected in our experiments, but it must be remembered that our $b\,^4\Sigma^- - a\,^4\Pi$ spectral observation window was restricted to the 7150–9100 Å region (Table II). The emission we observe in the 1750–6300 Å spectral window is therefore due to SO^+ $A\,^2\Pi - X^2\Pi$.

By counting all the fluorescence (from all emitters) excited in SO_2 by the HeI source (without coincidences) and using the Schott RG 715 optical filter and Hamamatsu R943 photomultiplier, we found that $b\,^4\Sigma^- - a\,^4\Pi$ emission, if it exists in the 7150–9100 Å detection region, is at least 100 times weaker than the total $A\,^2\Pi - X^2\Pi$ emission as detected in our experiment. In this connection, it is interesting to consider the isosteric O_2^+ cation. The $A\,^2\Pi - X^2\Pi$ (5000–2500 Å) and $b\,^4\Sigma^- - a\,^4\Pi$ (7000–5000 Å) emissions of O_2^+ are well known and have comparable intensities when O_2 is excited with 200 eV electrons.[25] The experimental lifetime of the $A\,^2\Pi$ level of O_2^+ is 1.03 μs,[26] whereas we observe $\tau \sim 2.4$ μs for SO^+. If we take into account the change in electronic frequencies (which come in as a factor of ν^3 in the transition probabilities) in going from O_2^+ to SO^+, we estimate that the electronic matrix element for the $A\,^2\Pi - X^2\Pi$ transition in SO^+ is only about 1.5 times smaller than in O_2^+. From the general similarity between the two isosteric ions, one might expect that the relative intensity of the $b\,^4\Sigma^- - a\,^4\Pi$ transition with respect to $A\,^2\Pi - X^2\Pi$ would be similar in O_2^+ and in SO^+, but perhaps diminished by a small factor (less than 2) if one takes into account the ν^3 parameter.

Nonobservation of the $b\,^4\Sigma^- - a\,^4\Pi$ emission could be due to lack of sensitivity of our detection system, in particular at wavelengths longer than 9100 Å. However, it is also possible that the vibrational branching ratios for forming vibrational levels of the $\tilde{F}\,^2A_1$ state capable of predissociating to $SO^+(b\,^4\Sigma^-) + O(^3P_g)$ are much smaller than the branching ratios for $\tilde{F}\,^2A_1$ vibrational levels predissociating to $SO^+(A\,^2\Pi) + O(^3P_g)$.

D. Dissociation processes

1. *Ionic dissociation*

The lowest threshold for ionic dissociation is at 15.93 eV and can be reached only through SO_2^+ ions formed with HeI or NeI sources. States $\tilde{X}\,^2A_1$, $\tilde{A}\,^2A_2$, and $\tilde{B}\,^2B_2$ lie well below this threshold; in the absence of particular dissociative preionization processes, these states will normally not be involved in SO_2^+ fragmentation processes unless rapid internal conversion occurs from higher lying states as assumed in statistical models of unimolecular dissociation such as RRKM or QET.[27] This is unlikely for a species as small as SO_2^+, which has a large $\tilde{C} - \tilde{B}$ energy gap, although the relatively important differences between the bond angles and r(SO) distances of the $\tilde{X}$, $\tilde{A}$, and $\tilde{B}$ states and those of the higher lying $\tilde{C}$, $\tilde{D}$, and $\tilde{E}$ states of SO_2^+, deduced from the PES,[13,16] might favor interactions between them in some regions of nuclear configurational space at energies greater than 15.93 eV. However, as we have mentioned earlier, statistical models are inconsistent with the results of PIPECO measurements of Brehm *et al.*[2] We will therefore generally only consider electronic states of SO_2^+ whose thresholds are above 15.93 eV as participating in the observed fragmentation processes, the latter resulting from predissociation. As far as possible, we consider only spin allowed homogeneous predissociation[28] processes as being the most probable, introducing heterogeneous predissociation only in cases where symmetry properties exclude the homogeneous case. Furthermore, we discuss interactions only within C_{2v} symmetry.

Figure 1(a) shows that with HeI (21.2 eV) photons, not only the SO_2^+ ion is formed, but also product ions SO^+, O^+, as well as species of mass $M = 32$, which can be either S^+ or O_2^+ (or both). As Table II shows, the lowest thresholds for formation of all these ions lie below 21.22 eV.

Let us first consider the nature of the ion(s) of mass 32. We believe that this is probably exclusively S^+, since O_2^+ cannot be formed with NeI excitation of SO_2; yet the ratio of peak heights of masses 32/48(SO^+) is approximately the same with HeI [Fig. 1(a)] and NeI (Fig. 2) excitation.

Formation of $O^+(^4S_u)$. We now consider the dissociation $SO_2 + h\nu \rightarrow SO + O^+ + e^-$ whose thermodynamic threshold is at 19.22 eV. We consider that O^+ formation occurs by predissociation of the $\tilde{F}\,^2A_1$ state of SO_2^+ lying at 20.06 eV. Using the appropriate correlation of product states, following Herzberg,[28] we deduce that the $SO(^3\Sigma^-) + O^+(^4S_u)$ products form doublet, quartet, and sextet states of A' symmetry in the C_s point group. The $C_s(A')$ states can correlate with either A_1 or B_2 states in the SO_2^+ C_{2v} point group. It is therefore reasonable to assume that the product states at 19.22 eV correlate with a dissociative $^2A_1$ state which, intersecting with the $\tilde{F}\,^2A_1$ state at 20.06 eV, can predissociate the latter, The small yield of O^+ relative to the other ions in Fig. 1(a) is consistent with our estimate (Sec. IV B) that with HeI photoionization the branching ratio of the $\tilde{F}(^2A_1)$ state is on the order of 5%.

The excited product channels $SO(a\,^1\Delta)+O^+(^4S_u)$ and $SO(b\,^1\Sigma^+)+O^+(^4S_u)$ can only correlate with quartet states and will not be considered further.

Formation of $O_2^+(X^2\Pi_g)$. Consider now the O_2^+ fragment, if indeed it is produced with HeI excitation. In this case, it must also be formed by predissociation of the $\tilde{F}\,^2A_1$ state of SO_2^+, since the threshold for $SO_2+h\nu-O_2^+(X^2\Pi_g)+S(^3P_g)$ is at 17.92 eV. The correlation rules give the possibility that these product states correlate with $^2A_1$ states, as do the 19.07 eV products $O_2^+(X^2\Pi_g)+S(^1D_g)$, but not the 20.67 eV products $O_2^+(X^2\Pi_g)+S^+(^1S_g)$, which can only give A_2 and B_2 states.

Formation of $S^+(^4S_u)$ *and* $SO^+(X^2\Pi)$. It is useful to consider in the same section the dissociation channels leading to S^+ on the one hand, and $SO^+(X^2\Pi)$ on the other. We discuss first the S^+ fragment ion. In Table II we see that between 16.21 and 21.22 eV, there are 12 different possible dissociation products involving S^+, each of which can correlate with at least one and often very many electronic states of SO_2^+. It is remarkable, however, that S^+ has a low photoion yield[2] and that it is photoproduced over only a very restricted energy range of 16.324–16.674 eV,[3] as shown by photoion–photoelectron coincidence experiments (although whether it "reappears" at higher excitation energies is not known).

The lowest thermochemical energy is at 16.21 eV for formation of the unexcited products $O_2(X^3\Sigma_g^-)+S^+(^4S_u)$, slightly below the observed onset of S_+^+. All other channels lie above the 16.674 eV upper limit for S^+ formation tion given by Weiss *et al.*[3] and will not be considered here pending further measurements on S^+ formation over an extended energy range. From the correlation rules we find that the $O_2(X^3\Sigma_g^-)+S^+(^4S_u)$ product states can correlate with only three states, the doublet, quartet, and sextet B_2 states, in C_{2v} molecular symmetry, as already shown by Brehm *et al.*[2] Let us consider the doublet state, which we will call α^2B_2, its possible correlations with the SO_2^+ electronic state manifold, and its propensity to cause predissociation.

The first possibility (a) is that α^2B_2 correlates directly, in zero order, with the SO_2^+ $\tilde{C}^2B_2$ state [Fig. 4(a)]. This is highly unlikely since it would imply that the O_2–S^+ dissociation energy in the $\tilde{C}^2B_2$ state was only about 0.2 eV. From known thermodynamic quantities, and with reasonable assumptions about the shape of the potential energy surface of the $\tilde{C}^2B_2$ state, we estimate this dissociation energy to be at least 1.6 eV. We therefore disregard this case. Two other possibilities are (b) that it correlates directly, in zero order, to the low lying $\tilde{B}^2B_2$ state [Fig. 4(b), dashed line] and (c) that α^2B_2 corresponds to a highly excited dissociative state of SO_2^+ [Fig. 4(c)]. These possible cases will be examined in detail, but in order to do so we first have to consider the $SO^+(X^2\Pi)+O(^3P_g)$ dissociation channel.

Combination of the $SO^+(X^2\Pi)+O(^3P_g)$ product states leads to 12 states in C_s molecular symmetry. These $3(^2,^4A')$ and $3(^2,^4A'')$ states can correlate in the C_{2v} point group with all four possible species A_1, A_2, B_1, and B_2; in particular, the three $^2A'$ states in C_s will correlate with three $^2A_1$ and/or $^2B_2$ C_{2v} states. It is to be expected

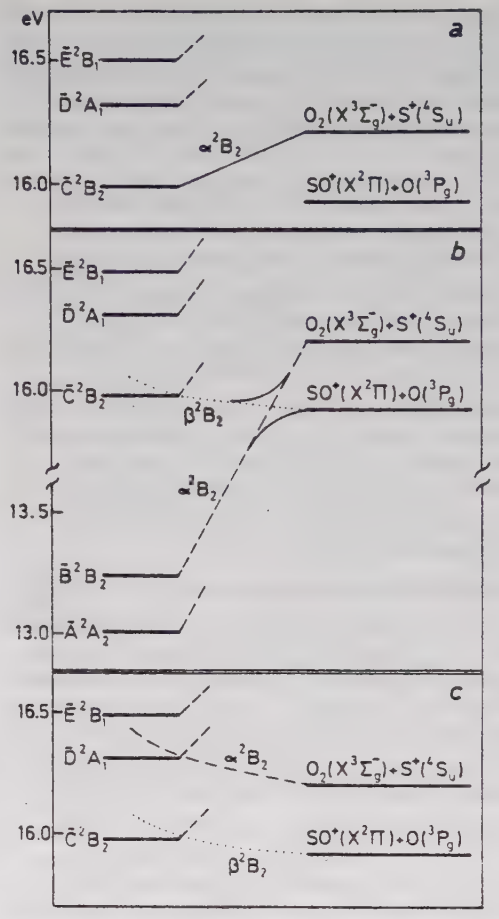


FIG. 4. SO_2^+ electronic predissociation involving the $\tilde{C}^2B_2$ and $\tilde{D}^2A_1$ states. Figures 4(a), 4(b), and 4(c) correspond to the three schemes discussed in the text.

that at least one of these states will be a $^2B_2$ state, which we will call β^2B_2.

Let us recall that the thermochemical dissociation onset of the $SO^+(X^2\Pi)+O(^3P_g)$ channel is variously given as 15.930 ± 0.005[3] or 16.02 ± 0.05 eV.[19] Within experimental error, these values lie at or below the $\tilde{C}^2B_2$ state vibrationless level (15.99 eV). Homogeneous predissociation of the $\tilde{C}^2B_2$ state is therefore possible via the β^2B_2 state, leading to the $SO^+(X^2\Pi)+O(^3P_g)$ products [in Fig. 4(b) the dotted line represents the zero-order correlation]. If, however, we have case (b), in which the zero-order α^2B_2 state correlates directly with the low lying $\tilde{B}^2B_2$ state, interaction between the homosymmetric α^2B_2 and β^2B_2 states could occur if a suitable matrix element exists, leading to the anticrossing exhibited as full lines in Fig. 4(b). In this case, the $\tilde{C}^2B_2$ state of SO_2^+ could no longer with ease predissociate directly to $SO^+(X^2\Pi)+O(^3P_g)$. We prefer, therefore, to consider case (c) in which the β^2B_2 state is the appropriate state for predissociating $\tilde{C}^2B_2$ into $SO^+(X^2\Pi)+O(^3P_g)$, as in Fig. 4(c), and the α^2B_2 state corresponds to a highly excited $^2B_2$ state of SO_2^+.

We now return to the question of S^+ fragment formation. We recall the two important observations made in photoion–photoelectron coincidence measurement, the

low S^+ yield[2] and the fact that S^+ is photoproduced over a very restricted energy range 16.324–16.674 eV.[3] These results indicate that the matrix element coupling the predissociating SO_2^+ state to the $\alpha\,^2B_2$ state has a nonzero value over only a very restricted part of nuclear configurational space.

The observed threshold of S^+ is at the same energy as the $\tilde{D}\,^2A_1$ state (Table II). However, predissociation of $\tilde{D}\,^2A_1$ by $\alpha\,^2B_2$ would then be a heterogeneous process. This could be either vibronic in origin, involving excitation of an odd number of $\nu_3(b_2)$ vibrations (asymmetric stretch) as promoting or accepting mode, or roelectronic in origin, in which rotational motion about the out-of-plane x axis could create the necessary coupling between A_1 and B_2 electronic states.[28] If $\tilde{D}\,^2A_1$ is indeed the state that is predissociating to $O_2(X^3\Sigma_g^-) + S^+(^4S_u)$, then the quasicoincidence of the S^+ onset with the $\tilde{D}\,^2A_1$ state energy would argue in favor of a roelectronic induced heterogeneous predissociation.

In their photoion–threshold photoelectron coincidence study, Weiss *et al.*[3] have interpreted the S^+ photoproduction in terms of predissociation of $(v00)$ and $(v10)$ vibrational levels of the $\tilde{C}\,^2B_2$ state. In view of the difficulty of assigning vibrational structure to specific electronic states in regions of heavily overlapped photoelectron spectral bands, one must consider the interpretation of Weiss *et al.* as open to question. We believe the low S^+ yield and restricted energy range of formation can be satisfactorily explained in terms of a heterogeneous predissociation of the $\tilde{D}\,^2A_1$ state of SO_2^+ and that this provides a valid alternative interpretation. It should be remarked that in the photoion–threshold photoelectron coincidence study of Weiss *et al.* a part of the S^+ detected could have come not from directly produced SO_2^+ electronic states, but from neutral superexcited states that autoionize directly to the appropriate dissociative ionic continuum. Although we have neglected this possibility, in the absence of further information on the relative importance of the autoionization channels, we note that, if present, autoionization would add further difficulties to assigning vibronic levels of the ion in the threshold photoelectron spectrum of Weiss *et al.* It is clear that further work is necessary to clarify the processes leading to S^+ formation in the different types of experiment discussed here.

Formation of $SO^+(A\,^2\Pi)$ and $SO^+(b^4\Sigma^-)$. As previously discussed in Sec. IV C, the formation of excited SO^+ ions in the $A\,^2\Pi$ state must occur via predissociation of the $\tilde{F}\,^2A_1$ state. The $SO^+(A\,^2\Pi) + O(^3P_g)$ products can form the same number and same species of C_s states as the earlier discussed $SO^+(X^2\Pi) + O(^3P_g)$ products. Among these, we expect in the C_{2v} point group at least one $^2A_1$ state which, we postulate, is dissociative in order to accomplish the predissociation of $\tilde{F}\,^2A_1$ and give the required products. Similarly, for the products $SO^+(b^4\Sigma^-) + O(^3P_g)$, the correlation rules give $^{2,4,6}A''$ and $2(^{2,4,6}A')$ triatomic states in the C_s point group, which augurs well for the existence of a $^2A_1$ state in C_{2v}.

As can be seen in the insets to Figs. 1(a) and 2, the SO^+ peak in the TOF mass spectrum is symmetrical in shape. The $SO_2^+ \rightarrow SO^+ + O$ predissociation rate must therefore be on the order of or greater than $10^7\ s^{-1}$, since a value of less than this should give rise to an asymmetric peak profile under our experimental conditions. We recall that we have already given a lower limit of $10^6\ s^{-1}$ for the predissociation rate to form the $A\,^2\Pi$ excited state of SO^+.

We consider the relatively large width of the approximately Gaussian shaped SO^+ peak to be due to effects of kinetic energy released in the SO_2^+ dissociation process. From the peak width of SO^+ we deduce that with He I excitation the total kinetic energy released in the fragmentation process is a distribution whose half-width energy is 0.26 ± 0.02 eV. This value corresponds to some kind of average over all vibrational and electronic states of SO^+ accessible with predissociation induced by He I excitation. A smaller value (0.16 ± 0.05 eV) is obtained for SO^+ produced by Ne I excitation, for which fewer high energy channels are accessible. These values are of the same order of magnitude as those obtained from PIPECO experiments by Brehm *et al.*,[2] who studied the kinetic energy release distributions for ion energies over the range 16.26–16.93 eV, i.e., in a region where only ground state SO^+ ions can be formed by predissociation.

Predissociation of the $\tilde{E}\,^2B_1$ state of SO_2^+. To end this section on ionic dissociation we discuss the $\tilde{E}\,^2B_1$ state of SO_2^+, which, as stated earlier, Weiss *et al.*[3] concluded was completely predissociated. This state lies at 16.50 eV. Only two dissociation limits lie below this energy: $SO^+(X^2\Pi) + O(^3P_g)$ at 15.43 eV and $O_2(X^3\Sigma_g^-) + S^+(^4S_u)$ at 16.21 eV. The latter cannot give rise to homogeneous predissociation, since only B_2 states of SO_2^+ can be formed by this product recombination. The $\tilde{E}\,^2B_1$ state must therefore be predissociated preferentially by a $^2B_1$ state issuing from the combination $SO^+(X^2\Pi) + O(^3P_g)$.

2. Neutral dissociation

He I and Ar I source excitation of SO_2 gave rise to $A\,^3\Pi - X^3\Sigma^-$ and $B^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$ emissions of SO, identified in Figs. 3(a) and 3(b). The Rydberg levels of SO_2 reached with these sources must be dissociative or predissociative to form the excited SO molecules and $O(^3P_g)$.

We concluded in Sec. III C that with Ne I excitation, apart from weak SO_2^+ emission, the main part of the observed emission is from neutral species. Inspection of Fig. 3(c) shows that it is indeed the $A\,^3\Pi - X^3\Sigma^-$ and $B^3\Sigma^- - X^3\Sigma^-$ transitions of SO. It follows that photoexcitation of SO_2 with the Ne I source opens two different relaxation channels. The first is direct ionization to form a set of electronic states of SO_2^+ among which are the emitting and predissociating states $\tilde{C}\,^2B_2$, $\tilde{D}\,^2A_1$, and $\tilde{E}\,^2B_1$. The second channel involves creation of superexcited SO_2 states which dissociate or predissociate into excited SO molecules and $O(^3P_g)$. The dissociative relaxation of the superexcited states could conceivably also be in competition with autoionization, especially since the latter process is seen to occur in this energy region.[20] A detailed high resolution study of the photoabsorption and photoionization spectra are necessary in order to provide more information on these possible competitive processes.

From our results it is clear that at 4:5 eV above the first ionization limit of SO_2 (Ne I source), the photoionization efficiency is not unity. It would appear from the He I results that at 10 eV above the first ionization limit the ionization yield has reached unity. This behavior is consistent with trends observed for an extensive series of molecules.[11]

V. CONCLUSION

Whether or not SO_2^* fluoresces has been the subject of a number of controversial spectroscopic studies. Using the PIFCO technique, we have shown that fluorescence does occur from the $\tilde{C}\,^2B_2$ and/or $\tilde{D}\,^2A_1$ states of SO_2^*, but with a very low quantum yield $\phi_F(\tilde{C},\tilde{D}) \sim 6\times 10^{-5}$. Electronically excited SO^* and SO fragmentation products are also formed, respectively, with He I (21.22 eV) and Ne I (16.85 eV) excitation of SO_2. The emission of SO_2^* falls in the same spectral region as that of SO^* and SO, but it will be difficult to observe spectroscopically since our measurements of the fluorescence efficiencies of the latter show that they are at least 100 times greater than that of SO_2^*.

SO_2^* fluorescence is in competition with predissociation. Our lifetime and TOF mass spectrometric measurements indicate that the predissociation rate of the $\tilde{C}\,^2B_2$ state to form $SO^*(X^2\Pi) + O(^3P_g)$ is on the order of 10^7 s^{-1} or greater, while for the $\tilde{F}\,^2A_1$ state predissociating to $SO^*(A\,^2\Pi) + O(^3P_g)$ the rate is greater than 10^8 s^{-1}. Other predissociation channels exist for the $\tilde{F}\,^2A_1$ state, in particular to form $O^+(^4S_u) + SO(X^3\Sigma^-)$. The total kinetic energy release distribution in SO^* formation with Ne I excitation (0.16 ± 0.05 eV) is smaller than that obtained with He I excitation (0.26 ± 0.02 eV), which is as expected since predissociation channels of higher energy leading to SO^* can be sampled with He I.

The predissociation of SO_2^* to form $O_2 + S^*$ is particularly interesting. Although many predissociation channels could exist in the energy region 16.21–21.22 eV, we consider that only one, leading to unexcited products $O_2(X^3\Sigma_g^-) + S^*(^4S_u)$, is operative. State correlation rules, the observation by Weiss *et al.*[3] that S^* is produced over a very restricted energy range and the low yield of S^* lead us to propose that this atomic ion is formed by roelectronic induced heterogeneous predissociation of the $\tilde{D}\,^2A_1$ state of SO_2^*.

Dispersed emission studies showed that, with H I and Ar I photon sources, SO_2 Rydberg levels below the ionization limit are excited which predissociate to form electronically excited SO radicals. With Ne I excitation at 16.85 eV, it is clear that superexcited SO_2 states are formed, as shown by observation of SO emission. This relaxation channel of the superexcited states, at 4.5 eV above the lowest ionization potential of SO_2, is probably in competition with autoionization. With He I excitation of SO_2, no excited SO is formed. It is to be expected that only ion formation channels are open at this energy, about 8.9 eV above the lowest ionization potential, so that the photoionization yield of SO_2 is probably unity at $\lambda = 584$ Å.

Our experimental results on competitive fluorescence and predissociation lead us to discuss the dissociative relaxation processes in SO_2 and SO_2^* on the basis of individual state properties, rather than with a statistical model of the QET type. Further work on the experimental side requires the use of state selection techniques, whereas development on the theoretical side requires more structural and dynamic information input. We are actively engaged at present in both of these areas.

[1] S. Leach, G. Dujardin, and G. Taieb, J. Chim. Phys. 77, 705 (1980).
[2] B. Brehm, J. H. D. Eland, R. Frey, and A. Küstler, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 12, 197 (1973).
[3] M. J. Weiss, Ta-Cheng Hsieh, and G. G. Meisels, J. Chem. Phys. 71, 567 (1979).
[4] J. H. D. Eland, M. Devoret, and S. Leach, Chem. Phys. Lett. 43, 97 (1976).
[5] K. T. Wu and A. J. Yencha, Can. J. Phys. 55, 767 (1977).
[6] M. Tsuji, H. Fukutome, K. Tsuji, and Y. Nishimura, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 28, 257 (1978).
[7] M. Tsuji, C. Yamagiwa, M. Endoh, and Y. Nishimura, Chem. Phys. Lett. 73, 407 (1980).
[8] G. Dujardin, S. Leach, and G. Taieb, Chem. Phys. 46, 407 (1980).
[9] V. H. Dibeler, J. A. Walker, and H. M. Rosenstock, J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A 70, 459 (1966).
[10] J. W. Chamberlain, *Physics of the Aurora and Airglow* (Academic, New York, 1961), p. 579.
[11] R. S. Berry and S. Leach, "Elementary Attachment and Detachment Processes II," in *Advances in Electronics and Electron Physics*, edited by L. Marton (Academic, New York, 1981), Vol. 57.
[12] B. Rosen, *Spectroscopic Data Relative to Diatomic Molecules* (Pergamon, Oxford, 1970), p. 342.
[13] J. H. D. Eland and C. J. Danby, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 1, 111 (1968).
[14] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, and C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy* (Wiley-Interscience, London, 1970).
[15] A. D. Walsh, J. Chem. Soc. 1953, 2266.
[16] I. H. Hillier and V. R. Saunders, Mol. Phys. 22, 193 (1971).
[17] D. R. Lloyd and P. J. Roberts, Mol. Phys. 26, 225 (1973).
[18] S. Rothenberg and H. F. Schaefer III, J. Chem. Phys. 53, 3014 (1970).
[19] T. Baer, in *Gas Phase Ion Chemistry*, edited by M. T. Bowers (Academic, New York, 1979), Vol. I, p. 153.
[20] V. H. Dibeler and S. K. Liston, J. Chem. Phys. 49, 482 (1968).
[21] W. C. Price and D. M. Simpson, Proc. R. Soc. London Ser. A 165, 272 (1938).
[22] D. Golomb, K. Watanabe, and F. F. Marmo, J. Chem. Phys. 36, 958 (1962).
[23] M. Allan, J. P. Maier, and O. Marthaler, Chem. Phys. 26, 131 (1977).
[24] J. M. Dyke, L. Golob, N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, and D. J. Smith, J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 70, 1818 (1974).
[25] E. H. Fink and K. H. Welge, Z. Naturforsch. Teil A 23, 358 (1968).
[26] P. Erman and M. Larsson, Phys. Scr. 15, 335 (1977).
[27] H. M. Rosenstock and M. Kraus, Adv. Mass Spectrom. 2, 251 (1962); H. M. Rosenstock, Adv. Mass Spectrom. 4, 523 (1968); P. J. Robinson and K. A. Holbrook, *Unimolecular Reactions* (Wiley, New York, 1972).
[28] G. Herzberg, *Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules* (Van Nostrand, New York, 1966).
[29] K. P. Huber and G. Herzberg, *Constants of Diatomic Molecules* (Van Nostrand Reinhold, New York, 1979), p. 620.
[30] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, Nat. Bur. Stand. Circ. No. 467 (U.S. GPO, Washington, D.C., 1949).
[31] H. Okabe, J. Am. Chem. Soc. 93, 7095 (1971).

CONCLUSION

L'ensemble des résultats exposés confirment, comme nous l'avons annoncé dans le premier chapitre, les avantages et les possibilités nouvelles qu'offrent les cations moléculaires pour l'étude des TENR des espèces moléculaires. En particulier l'absence de l'influence des états quartets et la simplicité du schéma de couplage des états vibroniques ont rendu possible une confrontation entre les observations expérimentales et les modèles théoriques.

Pour les TENR non dissociatives et irréversibles (cations fluorobenzènes et diacétylènes) la relaxation de l'état radiatif initial comporte une compétition entre la transition radiative (vitesse k_r) vers l'état électronique fondamental $\tilde{X}$ et une transition non radiative irréversible (vitesse k_{nr}) vers les niveaux vibrationnels excités de $\tilde{X}$ (de même énergie que l'état initial) qui agissent comme un quasi continuum.

Les résultats obtenus par l'étude de 9 cations fluorobenzènes suivent approximativement la loi de "l'écart d'énergie" que nous avons discutée dans le cadre d'un exposé sur la méthode NION (non integral occupation number) pour le calcul des TENR. D'après cette loi, k_{nr} est une fonction exponentielle décroissante de l'écart d'énergie électronique E_o entre l'état électronique initial et l'état $\tilde{X}$. Les résultats obtenus pour la variation de $k_{nr}(v')$ en fonction du niveau vibrationnel $\tilde{B}(v')$ de $C_6F_6^+$ montre que pour les niveaux vibrationnels les plus élevés $k_{nr}(v')$ suit la deuxième loi de variation des TENR selon laquelle k_{nr} augmente avec l'énergie vibrationnelle $E_{v'}$. Mais pour les premiers niveaux vibrationnels de l'état $\tilde{B}$ de $C_6F_6^+$ ($E_{v'} < 3600\ cm^{-1}$) on observe une variation sélective de k_{nr} suivant les modes de vibration totalement symétriques excités dans l'état initial. Les valeurs calculées par la méthode NION à partir des données moléculaires de $C_6F_6^+$ reproduisent bien les résultats obtenus. La méthode de calcul NION est fondée sur une représentation adiabatique Born-Oppenheimer de l'état initial radiatif et des états finals couplés vibroniquement, et sur la séparabilité de la constante de couplage vibronique en un facteur électronique et un facteur vibrationnel. Le facteur électronique variant peu,

c'est le facteur vibrationnel qui est responsable des variations de k_{nr} en fonction de E_o, de E_v et du mode de vibration excité dans l'état initial. L'accord observé entre les valeurs expérimentales et les valeurs calculées confirme la validité de ce modèle et des approximations que nous avons faites.

Dans le cas intermédiaire des cations chloroacétylènes les résultats expérimentaux s'accordent bien avec la théorie du couplage fort du cas intermédiaire des TENR fondée également sur une représentation adiabatique Born-Oppenheimer des états vibroniques. Il est intéressant de noter que dans ce cas, on peut déduire des valeurs expérimentales des durées de vie et du rendement quantique de fluorescence, les valeurs moyennes du couplage vibronique entre l'état initial $\tilde{A}^2\Pi$ et les niveaux vibrationnels $\{\ell\}$ de l'état $\tilde{X}^2\Pi$ ainsi que la densité des niveaux $\{\ell\}$ couplés à l'état initial, et les durées de vie de l'état $\tilde{A}^2\Pi$ et des niveaux $\{\ell\}$.

L'étude du chapitre V a mis en évidence des processus de relaxation des espèces produites par photoexcitation V.U.V. de SO_2 jusqu'alors inconnus : la prédissociation d'états superexcités de SO_2 formés en dessous et au dessus de la limite d'ionisation de SO_2 est mise en évidence par l'observation de la fluorescence du fragment neutre SO ; l'observation de la fluorescence de SO_2^+ ($\tilde{C}^2B_2$, $\tilde{D}^2A_1 \rightarrow \tilde{X}^2A_1$) en compétition avec la prédissociation conduit à penser que la relaxation de ces états $\tilde{C}$ et $\tilde{D}$ de SO_2^+ a lieu à partir des états "isolés" du cation ; la détection de la fluorescence $A^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ de SO^+ met en évidence la formation de $SO^+(A^2\Pi)$ par prédissociation de l'état $\tilde{F}^2A_1$ de SO_2^+.

Très souvent nous avons été conduits au cours de ce travail à étudier les TENR en relation avec d'autres processus intramoléculaires. Ce fut le cas en particulier dans le chapitre III avec l'étude de l'autoionisation des états de Rydberg de C_6F_6 qui convergent vers l'état $\tilde{C}$ de $C_6F_6^+$ et l'autoionisation d'états superexcités dissociatifs de C_6F_6 et 1,3,5-$C_6F_3H_3$.

Ce fut le cas également avec la redistribution vibrationnelle des états vibrationnels élevés ($E_v > 3100\ cm^{-1}$) de l'état électronique excité $\tilde{B}$ de $C_6F_6^+$ (chapitre III) et des états vibrationnels élevés ($E_v > 26.000\ cm^{-1}$) de l'état électronique fondamental $\tilde{X}$ des cations chloroacétylènes (chapitre IV).

L'ensemble de cette étude montre qu'à partir des mesures des durées de vie et des rendements quantiques de fluorescence réalisées à l'aide des méthodes de coïncidences il est possible d'étudier dans le détail un très grand nombre de processus intramoléculaires.